

電析ナノ結晶鉄－ニッケル合金の多層構造制御と

多機能・高性能構造材料の開発

足利大学大学院 博士後期課程

情報・生産工学専攻

ZHANG SHUZHE

目次

第1章 緒論

1.1 研究の背景	1
1.2 ナノ結晶金属材料に関する従来の研究	6
1.2.1 金属材料のナノ結晶化プロセス	6
1.2.2 ナノ結晶金属材料の機械的性質と変形機構	7
1.3 金属材料の多層化に関する先行研究	12
1.3.1 金属材料の多層化作製プロセス	12
1.3.2 金属多層膜の機械的性質と変形機構	15
1.4 研究の目的	20
1.5 本論文の構成	21

第2章 電析 Fe-Ni 合金のナノ結晶組織および化学組成の制御

2.1 緒言	23
2.2 実験方法	24
2.2.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金単層試験片の作製	24
2.2.2 X 線回折法を用いた微細組織の評価	27
2.2.3 ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の化学組成評価	29
2.3 実験結果および考察	30
2.3.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の化学組成に及ぼす電流密度の影響	30
2.4 結言	37

第3章 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層構造制御プロセスの確立	
3.1 緒言	38
3.2 実験方法	39
3.2.1 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の電析プロセス	39
3.2.2 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の多層構造評価	42
3.3 実験結果および考察	43
3.3.1 電析法によるナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化プロセスとその構造評価	43
3.3.2 電析法によるナノ結晶 Fe-Ni 合金の異なる厚さ比の多層化プロセスとその機械的特性の評価	49
3.3.3 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金多層化プロセスの確立	53
3.4 結言	58
第4章 多層化が電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の機械的性質に及ぼす影響	
4.1 緒言	59
4.2 実験方法	61
4.2.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の作製	61
4.2.2 試験片表面のビッカース硬さ測定	62
4.2.3 引張試験のための治具の設計・製作	62
4.2.4 引張試験	64
4.2.5 破断面の観察	66
4.3 実験結果および考察	67
4.3.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の硬さに及ぼす多層化の影響	67
4.3.2 単層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の引張特性	70
4.3.3 ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の引張特性に及ぼす多層化の影響	72

4.3.4 多層試験片の破断面の観察	77
4.4 結言	79
第5章 電析多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構の解明と高強度・高延性材料開発のための異相界面設計・制御	
5.1 緒言	80
5.2 実験方法	81
5.2.1 異相界面近傍の力学特性評価および化学組成分析のための多層試験片の作製	81
5.2.2 多層試験片断面の硬さ分布測定	81
5.2.3 X線回折法を用いた多層合金試験片の微細組織の評価	82
5.3.4 FE-SEM/EDSによるFeおよびNi含有量の分析	82
5.3 実験結果および考察	84
5.3.1 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の断面の硬さ分布	84
5.3.2 異相界面近傍における化学組成と結晶構造の変化	87
5.3.3 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構	91
5.4 結言	96
第6章 結論	97
謝辞	101
参考文献	102
付録	

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

近年、微小電子機械システムである Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) の研究開発が世界的に進められている[1-3]。それらの微細構造の形成と優れた性能の発現のために、MEMS 材料には優れた機能・性能が要求される。例えば、MEMS では、機械部品の微小化に伴い、構造材料の結晶粒方位および結晶粒界のような微細組織要素やそれらの不均質性の影響を大きく受ける。また、厚さが数十マイクロメートルオーダーの部品を得るためには、従来の機械材料に比べ高い強度と高い靱性をもつことも要求される。さらに、MEMS では、一般的な機械のように多くの部品で構成されるような複雑構造の作製が困難であることから、材料自体に多くの機能をもたせることも重要と言える。このような MEMS 用構造材料に対する様々な要求を満たす材料としてナノ結晶金属材料の応用が注目されている。

金属材料のナノ結晶化プロセスとして、今まで様々な手法が開発されてきた。例えば、気相蒸着法、強加工法および電析法である。これらのうち、電析法は、図 1-1 に示す MEMS の主要な製造プロセスである Lithographie Galvanoformung Abformung (LIGA)法[4-5]において、MEMS 構造の造形に用いられることから、特に MEMS の製造上の重要な材料プロセスと言える。電析法を用いたナノ結晶金属材料の代表的な作製プロセスとして、図 1-2 に模式的に示すようなパルスめっき法および合金めっき法がある。このうちパルスめっき法は直流電流を一定時間印加し、つぎの一定時間は休止することをくり返すパルス波形で電流を印加する方法で、過電圧を高くできることから高速めっきも可能である[6]。さらに、合金めっき法は、母相金属の結晶の核生成が、溶質元素の存在によって促進

第1章

されることによりナノ結晶化される。したがって、一般的な直流めっき装置のみでナノ結晶金属材料の作製が可能であるという大きな利点がある。

電析ナノ結晶鉄 (Fe) および電析ナノ結晶ニッケル (Ni) は、それぞれ単体で優れた強度および磁氣的性質を有するが、図 1-3 の Fe-Ni 系二元状態図[7]に示されるように、これらを合金化すると、36 mass% Ni 付近ではインバー合金として知られるように低い線膨張係数を示す。図 1-4 は Fe-Ni 合金の線膨張係数と Ni 含有量の関係[8]を示しているが、Ni 含有量が 36 mass % 近傍で線膨張係数の大きな低下がみられる。インバー合金は、この低線膨張係数から測量計器、時計および光学機器など、精密機械等に広く応用されている[9]。さらに 78.5 mass% Ni 付近の化学組成をもつ Fe-Ni 合金はパーマロイとして知られ、優れた透磁率を示すことから、磁気シールドや電磁弁の鉄心、コアなどに応用されている。

このような多くの機能を有する Fe-Ni 合金の電析による化学組成制御、さらには、異なる機能をもった Fe-Ni 合金を積層させる多層化プロセスの探索は、高性能・多機能 MEMS 材料としての本合金の応用範囲の拡大にとって重要である。これまでに電析過程において電流密度を変化させることにより 2 種類の金属からなる多層めっきを得られることが報告されている[10]。しかし、これらの合金のナノ結晶組織を有する多層薄膜の電析プロセスは著者らの知る限り明らかにされていない。今後、ナノ結晶多層薄膜の作製プロセスと機械的性質を相互に関連付けた系統的な研究が、MEMS 用構造・機能材料としての本材料の発展にとって重要である。

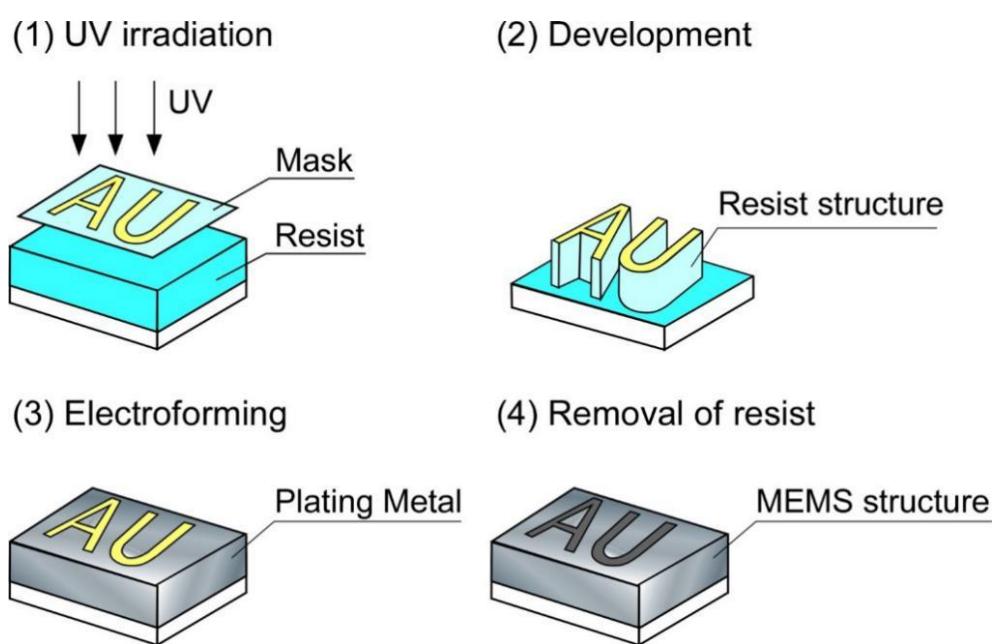


Fig. 1-1 Schematic illustration of micro electro mechanical systems (MEMS) processing by lithographie galvanofornung abformung (LIGA) method.

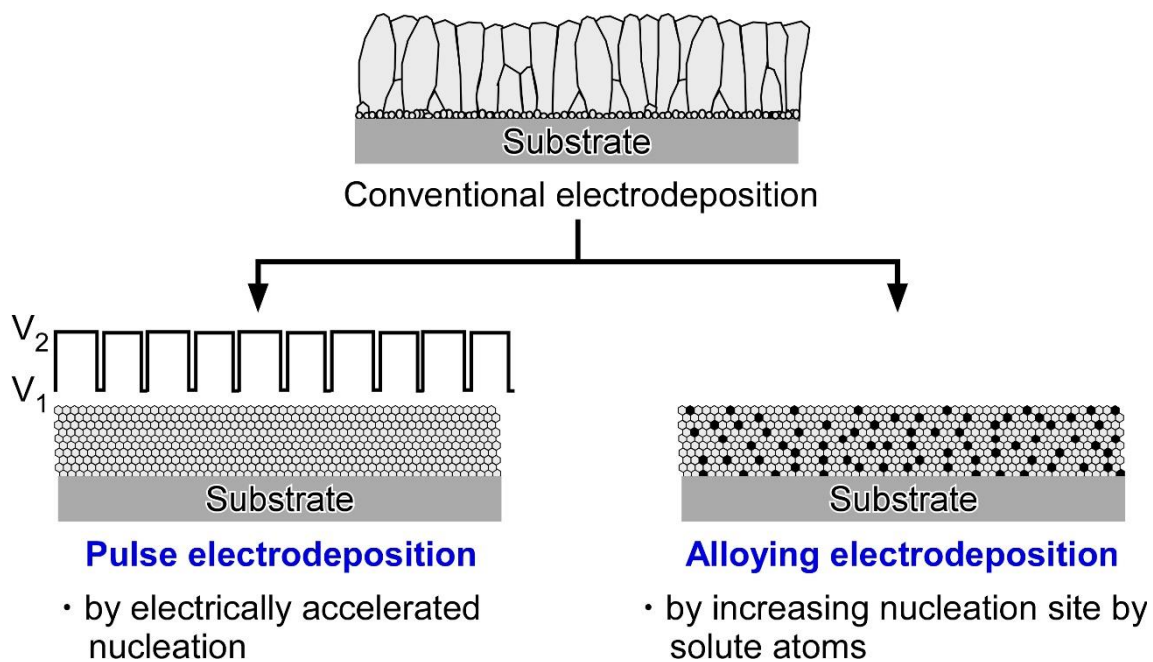


Fig. 1-2 Schematic illustration of the electrodeposition processes for producing nanocrystalline metallic materials: (a) pulse electrodeposition and (b) alloying electrodeposition.

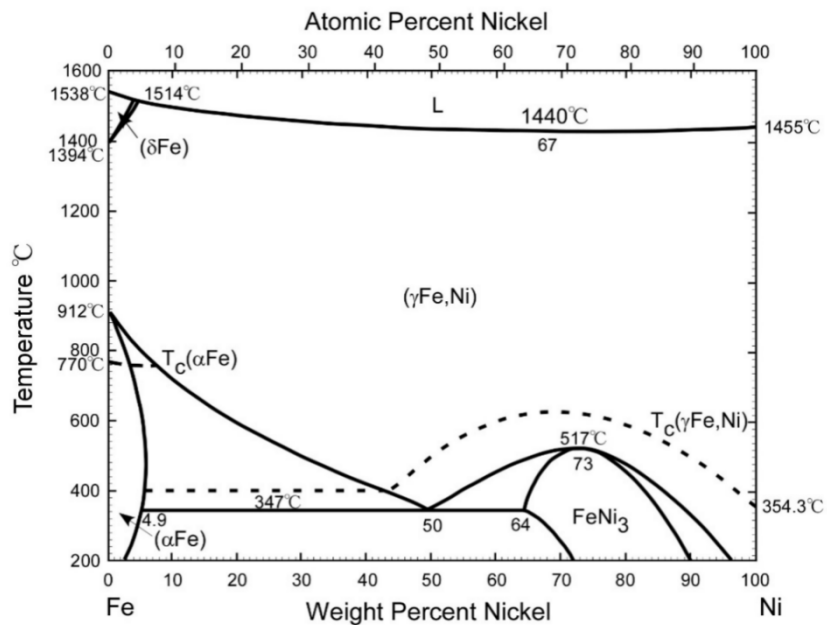


Fig. 1-3 Phase diagram of Fe-Ni system [7].

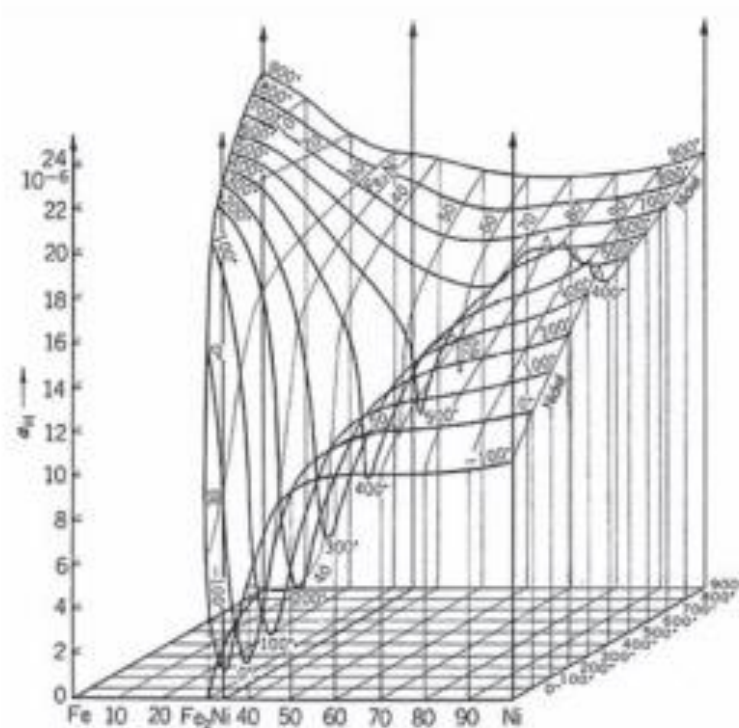


Fig. 1-4 Ni contents dependence of linear expansion coefficient in Fe-Ni alloy [8].

1.2 ナノ結晶金属材料に関する従来の研究

1.2.1 金属材料のナノ結晶化プロセス

結晶粒径が 100 nm 以下の結晶粒によって構成される材料を、ナノ結晶材料という。金属材料のナノ結晶化プロセスには、ガス凝集法 (Gas deposition) [11]、蒸着法 (Deposition) [12]、強加工法 (Severe plastic deformation, SPD) [13]、電析法 (Electrodeposition) [14-17]などの方法がある。

ガス凝集法[11]は、He ガス中で金属を蒸発・凝集させたナノ金属粒子を液体窒素で冷却した基板に堆積させ、そこから得たナノ金属粒子を焼結することによりナノ結晶材料を得る方法である。この方法では数ナノメートルまでの種々の結晶粒径をもったナノ結晶金属を作製することが可能である。ガス凝集法ではナノ金属粒子の酸化やガス原子の巻き込みなどによる不純物の混入に加え、焼結不良によるボイドやポロシティが存在し、良好な試料を得ることが困難である。

電子ビーム蒸着法[12]では、高真空雰囲気下で材料をるつぼに入れ、電子ビームを照射することによって、るつぼに入っている材料を加熱蒸発させ、蒸発源の上部に置いた基板に蒸発材料が堆積してナノ結晶金属薄膜を形成することができる。電子ビーム蒸着法では、高温で残留ガス中の酸素と材料が反応して酸化物を形成するため蒸発源材料の消耗が激しいこと、蒸発した酸化物が不純物としてナノ結晶金属薄膜中に混入する問題がある。

強加工法[13]は、Equal-Channel Angular Pressing, ECAP 法、繰り返し重ね接合圧延 (Accumulative Roll-Bonding, ARB) 法および High Pressure Torsion, HPT 法のような強ひずみ加工法およびメカニカルミリングのような粉末冶金的手法などにより超微細結晶粒からナノ結晶粒組織をもったバルク材料を形成する方法である。強加工法は、比較的大型の試験装置が必要となるが、得られる試料の大き

さに制限があるという、実用上の問題がある。

これまでに、電析法により、Ni[18-19]、Ni-Fe 合金[20-21]、Ni-W 合金[22]、Ni-Cu 合金[23]および Ni-P 合金[24-25]など多くの種類の金属・合金のナノ結晶化プロセスが示され、その諸特性が明らかにされてきた。電析法では、装置が簡単で比較的容易にナノ結晶金属が得られること、金属の種類にほとんど制限がないことなどの利点がある。上述のガス凝集法と異なり微粉末を固める必要がないので、ポロシティの少ないナノ結晶金属ができる。電析法では、直流めっき法およびパルスめっき法があり、複雑な形状の基板上への製膜が可能である。直流めっき法は、電析浴にアノードとカソードを浸し、一定の電流を印加することにより、カソード上にナノ結晶金属・合金を得る方法である。パルスめっき法は電析浴にアノードとカソードを浸し、パルス波形の電流を印加することにより、カソード上にナノ結晶金属・合金を得る方法である。

1.2.2 ナノ結晶金属材料の機械的性質と変形機構

ナノ結晶材料の特徴において最も興味を持たれているのが機械的性質である。1986年に Gleiter らの研究グループによってナノ結晶材料の最初の報告[26]が成されて以来、過去30年間にわたって多くの研究者の強い興味を引いてきた。一般的なナノ結晶金属材料の機械的性質の特徴は、高い硬さ、高い圧縮強度および引張強度と比較的低温での超塑性的な変形である。多結晶体を構成する個々の結晶粒の粒径を小さくすることによって、強度が増すことは、Hall-Petch の関係[27-28]として古くから経験的に知られており、従来から材料開発の一つの大きな指針となってきた。金属材料のナノ結晶化による硬さの変化については、図1-5[29]に示すように、平均結晶粒径が約30nmまではHall-Petchの関係に従って結晶粒の微細化に伴って硬さが増加する。平均結晶粒径が約30nm以下になると、

Hall-Petch の比例関係からはずれ、硬さは約 8nm でピーク(約 HV700)を示し、それ以下になると硬さは Hall-Petch の関係とは逆の結晶粒径依存性を示すことがわかる。これは材料の変形機構がすべり変形からいくつかの連結した粒界が協調的にすべる粒界すべりに遷移するためと考えられている[30-32]。

これまでに報告されているナノ結晶材料の引張特性に関しては、Qin らのナノ結晶 Fe-Ni 合金を用いたものがある[33]。ナノ結晶 Fe-Ni 合金では、通常の結晶粒径組織をもつ多結晶 Fe-Ni 合金の最大引張強さ約 440MPa に比べ約 3 倍の引張強さ約 1.48GPa まで増加することが示された(図 1-6)。しかしながら、通常が多結晶金属材料(例えば、Cu、Ag、Pd、Al など)は 40~60%の伸びを示すのに対し、結晶粒の大きさがナノメートルオーダーにまで減少すると、延性が低下する [34-35]。Qin らのナノ結晶 Fe-Ni 合金においても、塑性伸びは約 2%と延性に乏しいことが報告されている。このように、ナノ結晶材料は、ナノ結晶化による高強度化に対しては極めて有効であることが示されているが、一方で著しい延性の低下が生じることが課題である[36-37]。Koch ら[35]は、ナノ結晶材料の低延性は、材料の加工方法、引張変形の不安定性、き裂核形成やせん断の不安定性などの原因によって引き起こされることを示唆している。また、ナノ結晶材料の変形メカニズムの変化がそれらの延性に影響を与えることが示唆されている。Kobayashi と Kashikura[38]は、初期結晶粒径 37nm のナノ結晶組織を有する Ni-4.4 mass %P (Ni-Ni₃P) 合金は著しい脆性を示すが、熱処理により約 600nm まで粒成長させると強度は低下するものの延性が大きく向上することを示した。この結果は、ナノ結晶組織化による変形機構の変化が、低延性の原因となっていることを示唆している。Gutkin ら[39]は、ナノ結晶金属の変形の機構は、粒界のすべりと回転の複合効果によるものであることを報告している。ナノ結晶材料変形中に加工硬化が起こらなくなる状況では、例えば、高温超塑性においてみら

れる粒界三重点での応力集中[40-41]および高温クリープ変形（粒界拡散クリープ）における粒界破壊[42]などによって変形・破壊が生じ、ナノ結晶材料の延性低下が引起こされる可能性がある。このように、ナノ結晶材料においては、材料の高延性化が重要な課題の1つとなっている。

さらに、繰返し動的荷重が負荷される疲労についても、ナノ結晶化により疲労強度を向上できることが明らかにされている[43-44]。図 1-7 に示されるように、平均結晶粒径が 20nm のナノ結晶ニッケルは、通常の結晶粒組織をもつ多結晶ニッケルの 2~3 倍もの疲労限度を示すことが示されている[43]。一方、疲労き裂の進展に対しては、ナノ結晶化により、き裂進展速度が増加するような悪い影響も報告されている[29]。さらに、引張および疲労により破壊した試験片の破断面において観察されるディンプルの大きさは、数マイクロメートルであり試験前のナノ結晶粒組織に比べ大きくなるということがいくつかの文献において報告されている[45-47]。図 1-8 は、本研究室で得られたナノ結晶 Ni-P 合金の破断面の SEM 像である[45]。しかしながら、このような結晶粒とディンプルとのサイズのミスマッチの原因については完全には明らかにされてはいない。今後、ナノ結晶材料の変形および破壊機構の解明は高強度および高延性ナノ結晶材料の開発に対して重要である。

このようなナノ結晶材料の機械的性質に関しては、これまで Ni 基や Cu 基合金については、硬さ、引張特性、疲労に関する多くの報告がある。しかしながら、Fe-Ni 合金のような鉄系合金は、優れた磁氣的性質を有することから、多機能 MEMS 材料としての応用が期待できるが、これまでナノ結晶化プロセスに関する知見は十分に得られているとは言えない現状にある。

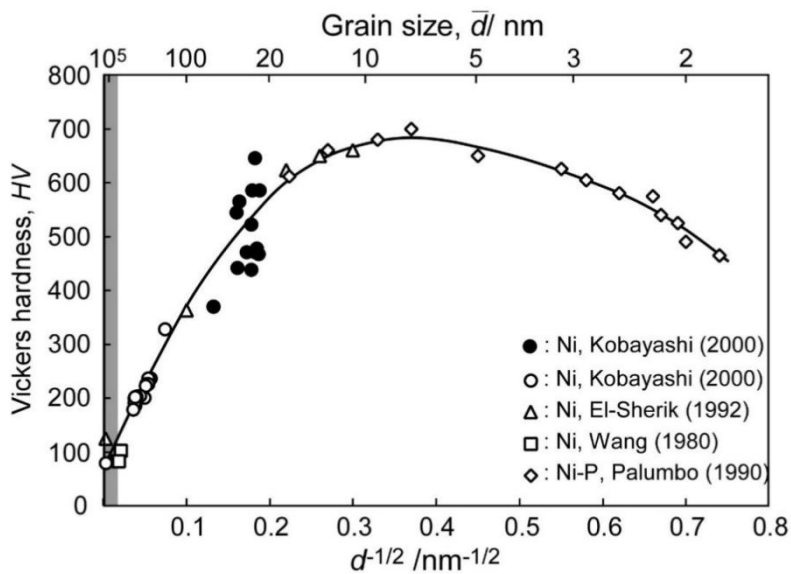


Fig. 1-5 Grain size dependence of Vickers hardness in electrodeposited and subsequent annealed Ni and Ni-P alloys with nanocrystalline and submicron-grained structure [29].

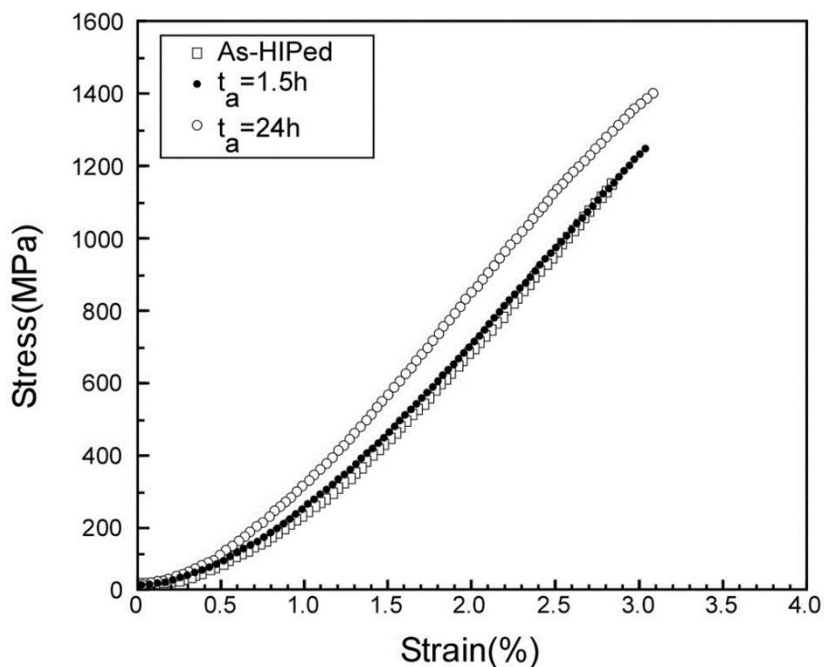


Fig. 1-6 Stress-strain curves of the nanocrystalline Fe-Ni alloys [34].

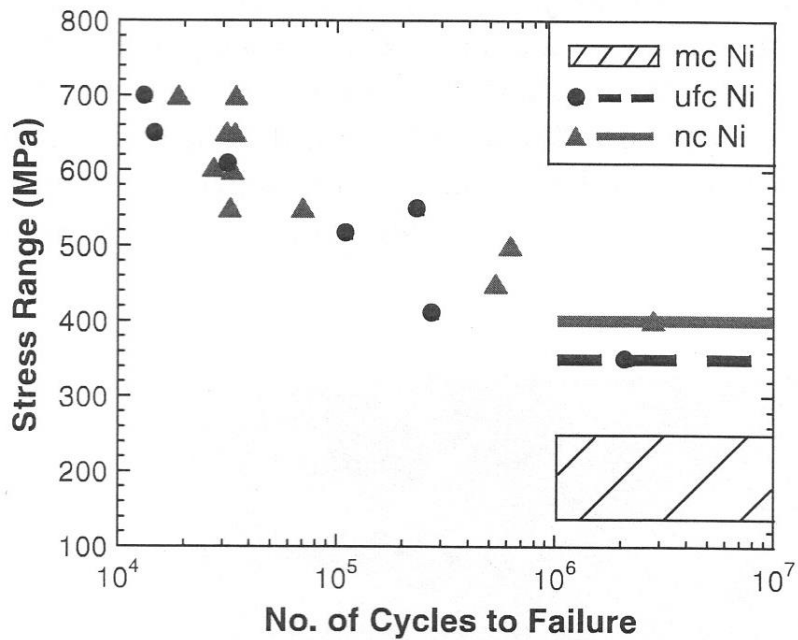


Fig.1-7 S-N curves in nickel specimens with different grain size [43].

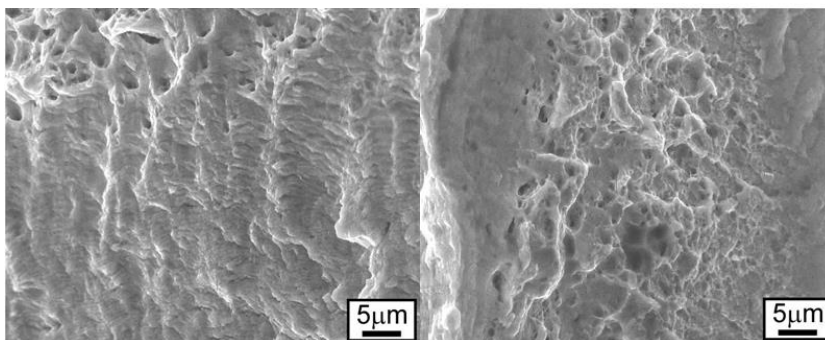


Fig.1-8 SEM images of the fractured surface of electrodeposited nanocrystalline Ni-P alloy specimens [45].

1.3 金属材料の多層化に関する先行研究

1.3.1 金属材料の多層化作製プロセス

電析金属材料の高強度化に対して、図 1-9 に示すように様々な微細組織制御プロセスが開発されてきた[48-58]。微細組織制御の主要な電析プロセスとして、結晶粒径の勾配 (Gradient nano-grain, GNG) [51]、ナノ双晶を有する結晶粒径の勾配 (Gradient nano-twin, GNT) [52] のようなアプローチが報告されている。さらに、化学組成の傾斜化[53-55]、多層化[48-50,56-58]などのアプローチがある。これらの金属材料に固有の性質を傾斜化させることにより[48-53]、微細組織を制御した金属材料では、高強度と硬度、優れた延性、および電磁気的な性質などを組み合わせ設計ができる。近年、異種の金属や合金などの薄膜を交互に積層させることにより、新たな機能発現させることを目指した多層膜に関する研究が注目されている。2 種類以上の異種の金属や合金などを、同じまたは異なる単層厚さで交互に積層させたマイクロおよびナノスケール金属多層膜では、その硬さは理想硬さの 3 分の 1 にまで達し、複合則で得られた金属材料の硬さの 2~3 倍まで増加することが報告されている[59]。さらに、多層化した金属材料は、単層 (幾何学的小および微細組織のサイズを制御因子とする) の厚さの制御とともに、異相界面 (積層数・間隔を制御因子とする) を導入できるため、高硬度、高強度および高い靱性が得られることが示唆され[58,60]、MEMS 用構造・機能材料として潜在的な可能性が示されている。

このような多層膜に関する研究は、真空蒸着法やスパッタリング法などに代表される乾式法を中心に行われてきた。しかし、電析法によって得られる金属の多層膜は、乾式法に比べて、装置コストやエネルギーコストが低く、さらに、基板材質や形状に対する制限もないなど多機能多層膜の作製プロセスとしては多くのメリットを有している。電析法によって得られたナノ結晶多層膜において、

機械的性質、磁氣的性質、電氣的性質、耐摩耗性に特異的な物性が出現することが報告されている[14-17,60-61]。これらのことから、高性能・多機能 MEMS 材料として多層材料の応用が期待できる。

電析法による金属材料の多層化に関する多層膜の作製は大きく分けて、表 1-1 示すように Dual cell 法[63]、Flow solution 法[64]、Single cell 法[63]の3種類に分けられる。特に Single cell 法では、シーケンス付き直流電源を用いることにより、印加電流を精密に制御することによって、MEMS 用高性能・多機能多層構造材料を作製することができるものと考えられる。

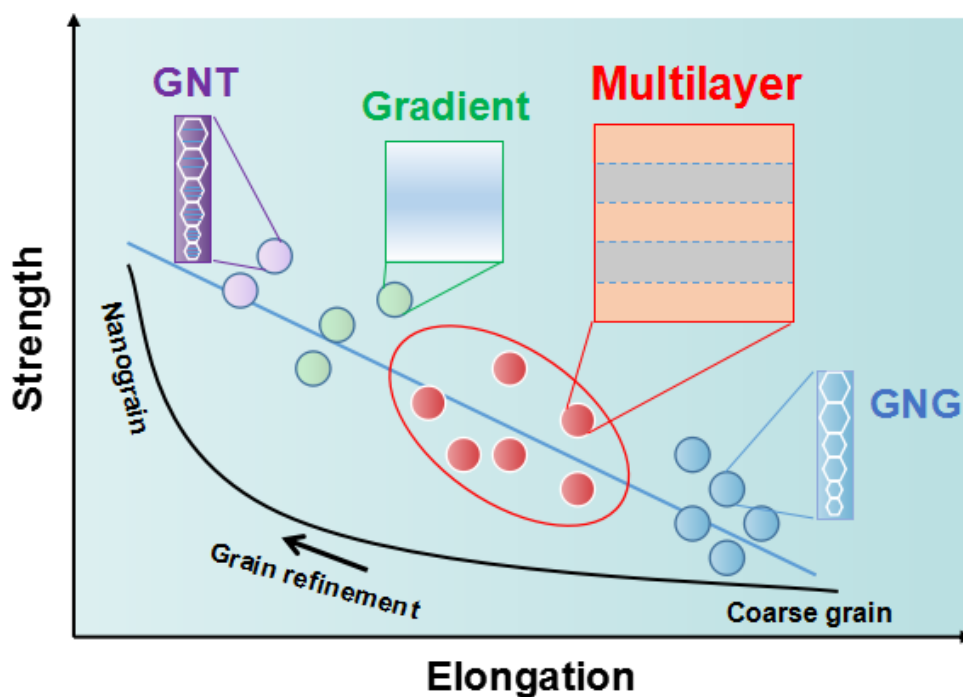


Fig.1-9 Tunable structural gradient for extra strengthening and ductility in metals.

Table 1-1 Multilayer process using electrodeposition

電析法による 多層化方法の 種類	多層化方法の特徴
Dual cell 法 [63]	二つのめっき槽を用意しておき、両者に異なった金属や合金めっき液を入れておく。また両者にそれぞれに適した陽極をセットする。そしてこれらのめっき液に素地となる金属を交互に浸せきさることによって多層膜を形成させる。この Dual cell 法では、めっき浴槽をさらに 3、4、5 個と多くすればそれだけ多種類多層化可能である。
Flow solution 法[64]	めっき槽そのものは一つであるが素地表面に交互に別のめっき液を流す方法である。この方法ではいちいち素地金属をめっき槽の外に出す必要はない。また前法と同様に多種類の層の積層も可能である。
Single cell 法 [63]	めっき浴としては一つしかない。しかし、2 種類の層の多層化が可能な方法で、理想な方法である。

1.3.2 金属多層膜の機械的性質と変形機構

1921 年に Blum ら[65]が別々の電析浴から Cu と Ni を交互にめっきすることにより、一層の厚さが 0.25 mm 程度の多層薄膜の作製に成功して以来、表 1-2 に示すように、Ni / Cu [48-50]、Cu / Co [64]、Ni-P_x/Ni-P_y[64]などの多層薄膜の研究が行われてきた。特に、表 1-3[66]に示す金属のイオン化傾向の差が大きい金属の組み合わせでは、単一浴からでも多層化が可能であることが報告されている[50]。さらに、さまざまな特性を持つ層を組合せることができ、硬い層と柔らかい層を組み合わせさせた NiP/Sn 合金[67]、異なる結晶粒径の層を組み合わせさせた Ni-Co 合金 [68-69]、異なる化学組成含有量を組み合わせさせた Ni-P_x/Ni-P_y 合金[67,70]、メゾスケール（数 nm-100nm）構造（Mesoscale structure） [71]などのような多層化が可能であることが報告されている。1970 年には、Koehler ら[72]によって、多層薄膜の一層あたりの厚さを、転位が導入されない範囲にまで薄くすることにより、強度の低い 2 種類の金属材料の積層によっても高い強度をもった多層構造材料が得られる可能性があることが示された。

マイクロからサブマイクロメートルオーダーの層の厚さをもつ多層金属材料に対して、積層厚さに依存した強化機構が検討されている。これまでに、ホールペッチモデル[56]、オロワン（Orowan）モデル[73]、Coherency stress モデル[74]などのさまざまな強化モデルが提案されている。

多層薄膜の作製技術の進歩と発展に伴い、1990 年に Tench ら[48]は、Cu と Ni の異なる 2 種類の電析浴から一層あたり厚さがナノスケールの Cu/Ni 多層薄膜を作製した。これらの Cu/Ni 多層薄膜の引張挙動については、単層の電析 Ni の引張強さが 0.4 GPa 以下であるのに対して、多層膜では Cu 層の厚さが 400 nm では約 0.6 GPa となり、さらに Cu 層が 10 nm の厚さになると 1.3 GPa まで大きくなることを明らかにした。

Misra ら[58-60]は、多層金属膜の一層あたりの厚さのスケールが変わると、転位による強化機構が変化することを報告した。図 1-10 に示すように、一層あたりの層の厚さの範囲により、次の 3 つの強化機構を提唱した。領域 I (多層膜の一層あたりの厚さが 100nm 以上の場合) では、剛性率が小さい層から優先的に転位が発生し、それらの転位が異相界面に堆積することにより、多層膜の硬さと一層あたりの厚さの間に Hall-Petch の関係が成立する。領域 II (多層膜の一層あたりの厚さが数 nm から 100 nm の範囲の場合) では、転位蓄積モデル[75-76]に基づく、転位の蓄積が各層内に形成することができず、界面によって固定された単一の転位のみが剛性率が小さい層のすべり面に張り出している。このとき、多層膜の硬さは拘束層すべりモデル (Confined layer slip, CLS) [57,77]に従う。領域 III (数 nm 未満の場合) では、単一の転位が界面を通過する必要な応力に依存する。このとき、多層膜の硬さは界面強度モデル (Interface barrier strength, IBS) [72,78]によって測定できる。

Kaneko ら[50]は、単一の電析浴から積層間隔がナノメートルオーダーの Ni/Cu 多層膜を作製し、ビッカース硬さに及ぼす各層の厚さの影響を調べ、層の厚さが薄くなるのに伴い、ビッカース硬さが増加することを明らかにした。彼らは Ni および Cu の格子定数の違いにより、Ni/Cu 界面にミスフィット転位が存在すること、その壁のようなミスフィット転位によって、変形により基板から生じる転位の動きが止まることが原因であると考えた。

Kurmanaeva ら[79-80]は、単一の電析浴から得られた試料厚さが約 500 - 600 μm のナノ結晶粒 Ni-Fe/粗大結晶粒 Ni-Fe 多層膜に対し、その単層厚さが 30 nm から 5 μm の場合、硬さは単層の厚さが減少するとともに増加し、単層の厚さが 100 nm のとき、最大値の硬さ 5.9 GPa を示すことを明らかにした。また、多層膜の変形はナノ結晶層に依存することを報告した。

Torabinejad ら[61-62]は、パルスめっきによって作製した多層 Ni-Fe および Ni-Fe-Al₂O₃ 合金の摩耗特性を調べた。電析多層膜の耐摩耗性は、自立型電析膜と比較して大幅に改善されたことが報告された。

しかしながら、上記で作製された多結晶多層膜の機械的性質は、多層膜の表面の硬さによる評価か、素地材料を含んだものが大部分であり、多層ナノ結晶合金単体の機械的性質については現在まだ十分な知見が得られていない。多層ナノ結晶合金の多層構造と機械的性質を相互に関連付けた系統的な研究が、MEMS 用構造・機能材料としての確立に対して不可欠であると考えられる。

Table 1-2 Multilayer materials fabricated by electrodeposition.

Number of layers	Repeat length	Year
Cu/Ni	24 μm	1921[64]
Cu-Bi _x /Cu-Bi _y	100 nm	1963[64]
Co-23%P/Co-33%P	6 nm	1982[64]
Cu/Co	3 nm	1987[64]
Ni-P _x /Ni-P _y	20 nm	1988[64]
Cu/Ni	10 nm	1992[64]
Ni-Co _a -B _b / Ni-Co _c -B _d	25 nm	1993[64]
Ni/Cu	5-100 nm	2005[50]
Ni/Fe	30-5000 nm	2016[77]

Table 1-3 Ionization tendency of various metals. [66]

Element symbol	Standard electrode potential, [V]
Li	-3.04
K	-2.93
Ca	-2.76
Na	-2.71
Mg	-1.55
Al	-1.662
Mn	-1.185
Zn	-0.762
Cr	-0.744
Fe	-0.447
Cd	-0.403
Co	-0.28
Ni	-0.257
Sn	-0.138
Pb	-0.1262
H	0.00
Cu	+0.342
Hg	+0.851
Ag	+0.800
Pt	+1.118
Au	+1.498

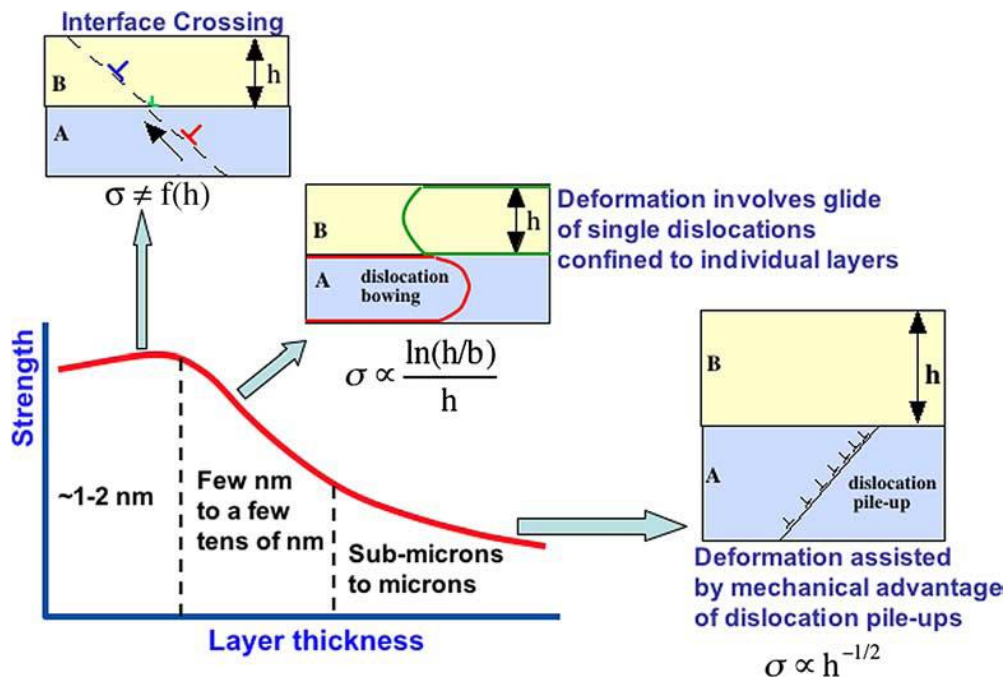


Fig.1-10 Schematic illustration of change in strengthening mechanism dependent on layer thickness of multilayered metallic materials [60].

1.4 研究の目的

本研究では、塩化鉄とスルファミン酸ニッケルを基本組成にもつ単一の電析浴から、異なる化学組成を有するナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化プロセスを検討する。特に、MEMS 材料としての応用を考えた場合、形状の温度変化を抑制することが重要であると考え、インバー合金 (Fe - 36 mass% Ni 合金) の化学組成付近に Ni 含有量を制御した 2 種類のナノ結晶合金層を交互に積層させる。さらに、各層の積層厚さが材料の力学特性に及ぼす影響を詳細に調べ、多層化によるナノ結晶合金のさらなる高強度化プロセスを明らかにし、ナノ結晶材料における延性低下を抑制するための積層界面設計・制御の糸口をつかむことを目的とした。

1.5 本論文の構成

Fe-Ni 合金は、優れた強度特性とともに、化学組成の制御により低い線膨張係数（インバー特性）や高い透磁率（パーマロイ）のような多くの機能を有することから、電析法により結晶粒組織および化学組成の制御プロセスが確立されれば、開発が進む MEMS 用構造・機能材料として有望である。そこで、本論文では、Fe-Ni 合金の直流めっき法を用いたナノ結晶化および化学組成制御方法を明らかにし、多層化プロセスを確立する。さらにナノ結晶材料のさらなる高強度化と高延性化のための多層構造設計・制御の指導原理を得る。本論文は、以下の 6 章で構成される。

第 1 章では、本研究の背景、ナノ結晶材料および多層構造材料に関する従来研究、本研究の目的、および本論文の構成について述べる。

第 2 章では、直流めっき法を用いた Fe-Ni 合金のナノ結晶化プロセス、化学組成制御プロセスを実験的に調べた結果について述べる。特に、スルファミン酸ニッケルと塩化鉄を基本浴組成とした単一の電析浴から、直流めっきの電流密度（電位）を変化させることにより、低い線膨張係数を示すインバー合金組成に近い Ni 含有量をもつ層と、より高い Ni 含有量をもつ層の 2 種類のナノ結晶 Fe-Ni 合金を得るための電析条件を明らかにする。

第 3 章では、第 2 章で得られた結果に基づき、非インバー合金層／インバー合金層の順に交互に積層させる多層化プロセスについて検討を行った結果について述べる。特に、多層積層材の非インバー層とインバー層の成膜速度を明らかにし、多層構造制御プロセスの指導原理を示す。この原理に基づき、試料の厚さを一定とし、非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比を 1:9 から 9:1 まで変化させた 5 層積層材、および非インバー合金層／インバー合金層の順に 3 層から 33 層までの積層を行った多層構造ナノ結晶 Fe-Ni 合金を得た。

第 1 章

第 4 章では、単体のナノ結晶組織をもつ非インバー合金とインバー合金、およびこれらを順番に厚さ比 7:3 の一定とし、3 層から 33 層まで交互に積層させることによって得た多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試料の硬さや引張特性のような機械的性質を調べた結果を示している。特に、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強度および延性に及ぼす積層数（積層間隔）の影響について系統的に明らかにした。約 2 GPa の最大引張強さと 15 %の伸びを示す高強度・高延性材料をナノ結晶材料の多層構造制御により得られることを示した。

第 5 章では、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の異相界面近傍での局所力学特性の変化、化学組成変化および結晶構造変化の詳細な測定結果に基づいて、多層化による強化機構を議論し、ナノ結晶合金の多層化による新しい強化機構を提案した。また、得られた知見に基づいて高強度と高延性（強靱化）を両立する多層構造設計・制御の指導原理を示した。

第 6 章では、本研究で得られた主な知見をまとめて述べ、今後の展望と課題について述べる。

第2章 電析 Fe-Ni 合金のナノ結晶組織および化学組成の制御

2.1 緒言

直流めっき法やパルスめっき法のような電析法によるナノ結晶材料の作製プロセスは 1990 年代後半から盛んに研究が進められてきた[81-82]。このうち、直流めっきを用いたナノ結晶化プロセスでは、電析浴への合金元素の添加や、サッカリン酸ナトリウムのような有機物添加により、結晶の核生成を促進させナノ結晶粒が得られる。合金めっきにより得られるナノ結晶金属材料では、電析浴組成の調整により、電析材料の合金元素添加量が決定される場合が多い[38]。これに対して、本研究では化学組成の異なるナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化を目的としていることから、1 種類の電析浴を用いて、電析条件を変化させることによりナノ結晶化とともに化学組成を制御するプロセスを確立することが必要である。これまでの多層めっきに関する研究では、2 種類の金属イオンを含む単一浴から、金属のイオン化傾向の違いを考慮して電位を変化させることにより、化学組成の異なる多層合金を得ている。したがって、通常は Cu/Co のようにイオン化傾向が大きく異なる合金系が選ばれる[64]。本研究で電析を検討する Fe と Ni はイオン化傾向が近いため、これらの元素を分離させて電析するには、精密な電析条件の設計が必要になるものと考えられる。

本章では、スルファミン酸ニッケルと塩化鉄を基本とした単一の電析浴からの Fe-Ni 合金のナノ結晶化と化学組成制御の方法について、実験的に明らかにする。

2.2 実験方法

2.2.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金単層試験片の作製

ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片は、図 2-1 に示す直流めつき装置を用いて作製した。本装置は、シーケンス制御付き直流電源（松定プレシジョン P4K-80 型）、制御用 PC、電析浴槽（電極支持部およびビーカー）、ホットスターラーおよび温度計により構成される。

電析浴の成分を表 2.1 に示す。Grimmett [81-82]の Fe-Ni 合金の電析浴を参照し、塩化鉄とスルファミン酸ニッケルを基本組成とした電析浴を作製した。錯化剤としてホウ酸を 30.9g/L を加えている。これに、結晶粒の微細化の効果が期待されるサッカリン酸ナトリウムを 5g/L 添加した。またスルファミン酸を用い、電析浴の pH を 2.0 に調整した。

アノードおよび素地となるカソードには純 Fe 板を用いた。アノードおよびカソードの形状は、それぞれ長さ 50 mm × 幅 12 mm × 厚さ 1 mm および長さ 50 mm × 幅 6 mm × 厚さ 1 mm とした。また、印加電流の不均一性を低減するために、試験片のすべての角部にはエメリー紙によりアールを付けた。電極間距離は 50 mm とし、電解液中の両電極の表面積が 1 : 1 となるように設置した。したがって、両電極の初期設定位置として、アノードの浸漬深さは、カソードの 1/2 となる。電析に伴うアノードの消耗に伴い、アノードの浸漬深さを調整し、両電極の電解液中の表面積比を一定に保った。

直流めつきは、電析浴温度を 327K (54°C) とし、スターラーを用いた攪拌子による攪拌 (300-400rpm) の下、電流密度を 1.6 mA/mm² ($E=2.4$ V)、1.8 mA/mm² ($E=2.7$ V)、2.0 mA/mm² ($E=3.4$ V)、および 3.0 mA/mm² ($E=5.0$ V) の範囲に変化させ約 600 s 行った。

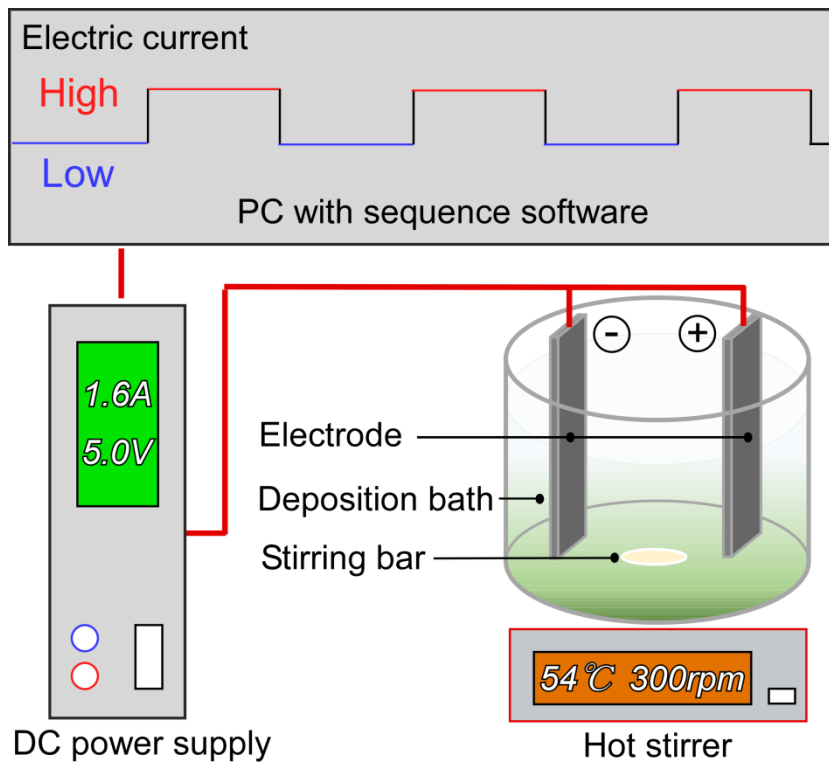
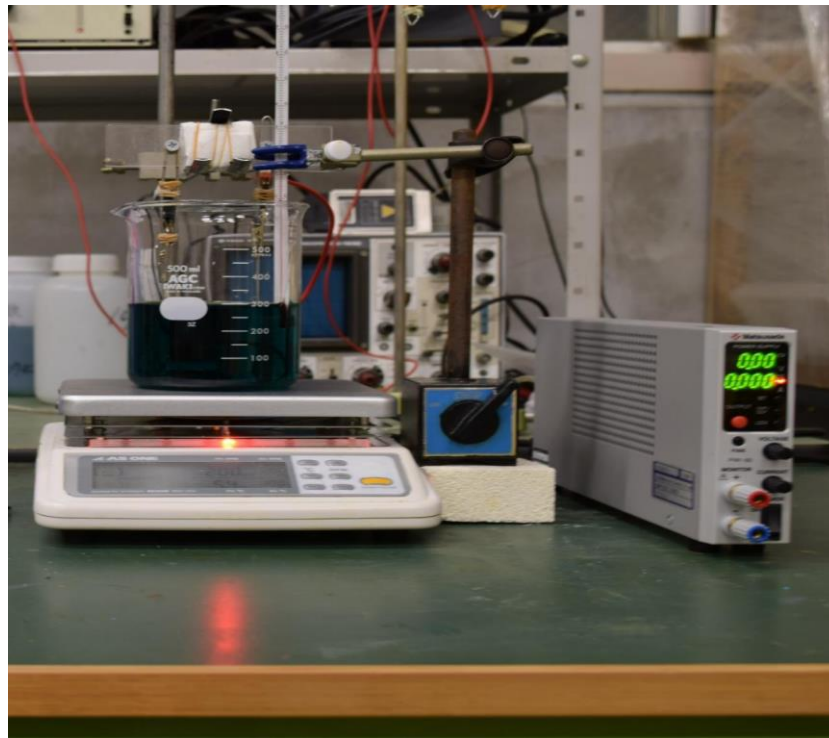


Fig. 2-1 Electrodeposition system for monolayer and multilayer specimens.

Table 2-1 Chemical composition of electrolyte for electrodeposition of Fe-Ni alloy.

FeCl ₂	(H ₂ NSO ₃) ₂ Ni	C ₆ H ₈ O ₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	H ₃ BO ₃	H ₂ NSO ₃ H	C ₇ H ₅ NNaO ₃ S
49.7	242.1	8.8	0.5	30.9	2.5	5.0

図 2-2 は、作製した電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の一例である。試験片表面にはボイドの形成は見られず、平滑な鏡面の表面形態にあることがわかる。試験片の厚さは約 45-60 μ m であり、試験片の全体にわたってほぼ均一であった。

得られた試験片はダイヤモンド切断砥石を用いた精密切断機で、長さ 5mm ずつに切断した。電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片を純鉄素地から機械的に剥離させ、単層の薄板試験片を得た。X 線回折測定および多層構造の観察のために、試験片の表面と断面を、メッシュサイズ#600~#2000 のエメリー紙による機械研磨、およびアルミナ粒子 (粒子径 0.5 μ m) を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。バフ研磨後にエタノールと硝酸を 50:1 に混合したナイター液に室温で約 2-10s 浸漬することにより僅かにエッチングを行った。



Fig. 2-2 Photo of electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni specimen produced at 3.0 mA/mm².

2.2.2 X線回折法を用いた微細組織の評価

電析ナノ結晶 Fe-Ni 試験片の微細組織の評価は、図 2-3 に示す X 線回折装置 (X-ray diffractometer; Rigaku, Rint -2000) を用いて行った。X 線には Cu-K α 線を用いて、管電圧 40kV、管電流 100mA で、 2θ の測定範囲を 30° から 100° とし、 0.02° のステップで測定した。得られた X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) パターンから、電析ナノ結晶 Fe-Ni 試験片の相の同定、結晶粒径および試験片表面の配向指数を求めた。

結晶粒径は、(2.1)式に示すシェラーの式[83]から求めた。

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.1)$$

ここで、 d は結晶粒径、 λ は X 線の波長、 β は特定のピークの半価幅、 θ_B は入射角である。

次に試験片表面の配向度の指標となる配向指数を (2.2) (2.3) 式に示す Willson の方法[84]により評価した。

$$IF(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \quad (2.2)$$

$$X(hkl) = \frac{IF(hkl)}{IFR(hkl)} \quad (2.3)$$

ここで、 IF は特定の (hkl) 面の相対強度、 I はその (hkl) 面の X 線回折強度、 X はその (hkl) 面の配向指数、 IFR は標準粉末における (hkl) 面の相対強度である。この方法では、配向指数 $X(hkl)$ の値が 1 のとき、その試験片の表面は

第2章

ランダムな結晶粒方位分布をもつことになる。この値が 1 よりも大きくなるほど、その方位に表面が強く配向していることを意味する。

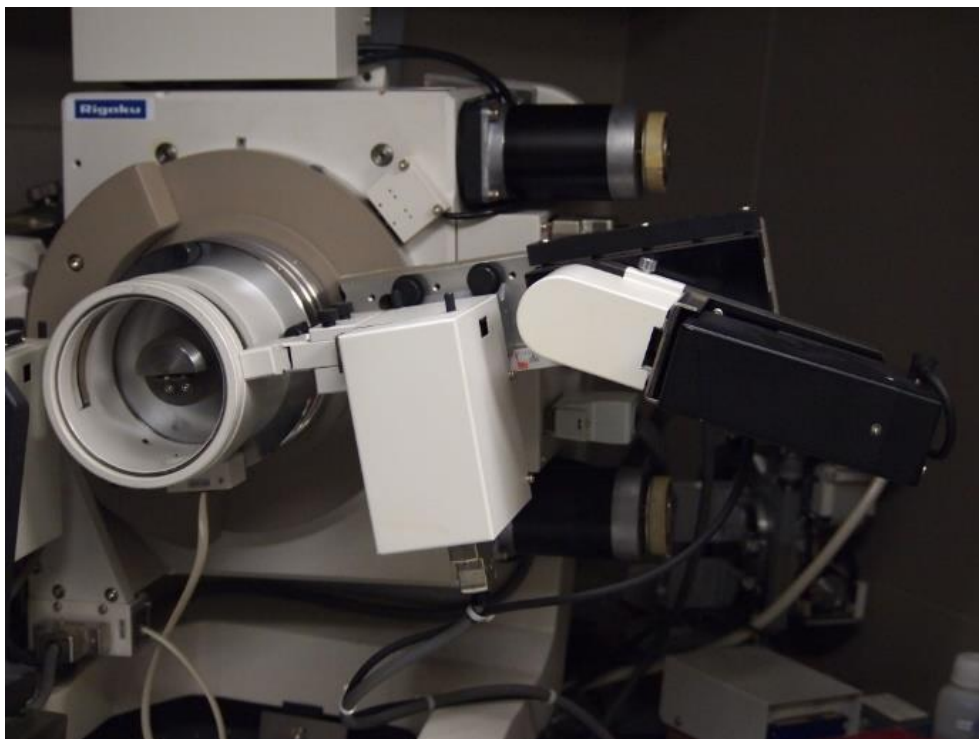


Fig. 2-3 Photo of X-ray diffractometer employed for the microstructural evaluation of electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys.

2.2.3 ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の化学組成評価

電流密度 2.0 mA/mm^2 および 3.0 mA/mm^2 の条件で電析することにより得られた試験片の化学組成は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析および図 2-4 に示す電界放出型走査電子顕微鏡 (Field emission gun-scanning electron microscope, FEG-SEM; 日立製作所製, SU-5000 型) に組込んだエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersion X-ray spectroscopy, EDS; EDAX 社製, Genesis) により評価した。SEM/EDS 分析は、加速電圧を 20 kV 、エミッション電流を $10 \mu\text{A}$ として行った。

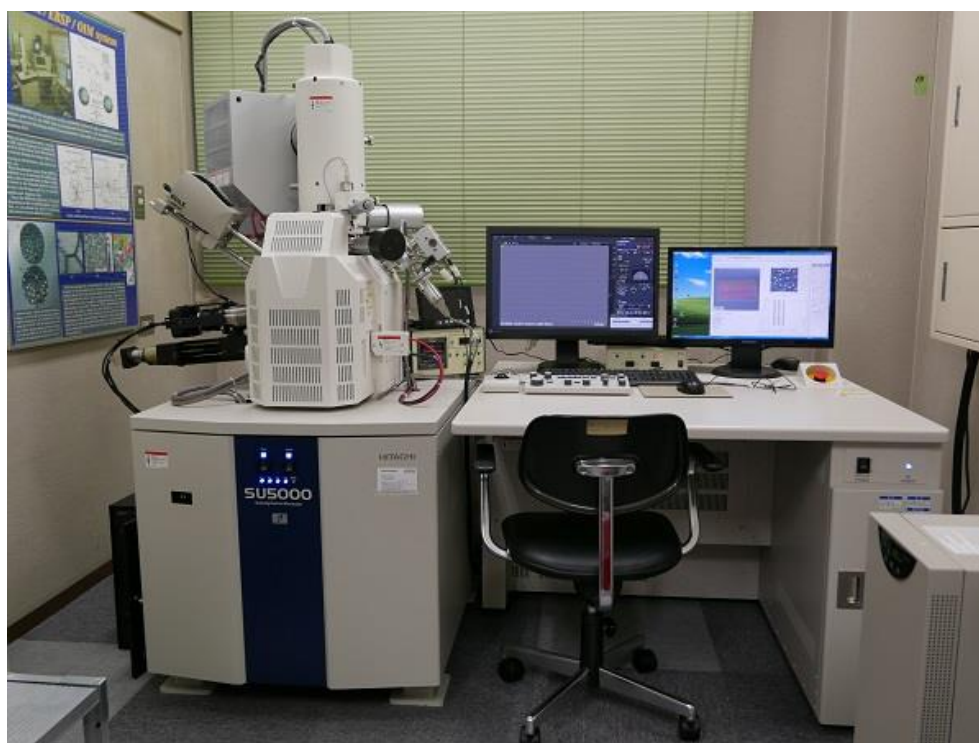


Fig. 2-4 Field emission gun-scanning electron microscope (FEG-SEM)/ Energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) system to analyze chemical composition.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の化学組成に及ぼす電流密度の影響

図 2-5(a)~(d)は、電流密度を 1.6~3.0 mA/mm²に変化させて電析することにより得られた電析 Fe-Ni 合金試験片の XRD パターンである。電流密度 1.6、1.8、2.0 mA/mm²の試験片は Ni または Fe-Ni 固溶体 (fcc) の(111)、Fe の(110)、(200) および(211)ピークが強く現れている。それに対して、電流密度 3.0 mA/mm²とした場合、Ni または Fe-Ni 固溶体 (fcc) の(111)、Ni の(200)および(311)ピークのみが現れている。本研究における電流密度 3.0 mA/mm²の条件で得られる Fe-Ni 合金試験片では、Fe 相ピークは現われておらず、Ni に固溶しているものと考えられる。また、いずれのピークも半価幅が広いことから、結晶粒径はかなり微細であると考えられる。Grimmett ら[81-82]の報告によると、サッカリン酸ナトリウムを添加したスルファミン酸浴から得られた電析 Fe-Ni 合金薄膜は、Fe-Ni 合金が fcc 単層の合金となる組成範囲でも準安定の bcc 相が生成する。本研究の電析条件で作製された Fe-Ni 合金の相の状態を電流密度と関連付けると、電流密度 2.0 mA/mm²以下の場合には Fe (bcc) および Fe-Ni (fcc) の 2 種類の相が現れ、電流密度が高い 3.0 mA/mm²の場合、Fe (bcc) 相のピークは現われず Fe-Ni (fcc) および Ni(fcc)相のみが現れており、Grimmett らの報告と同様の傾向を示した。

図 2-6 には、シェラーの式により求められた平均結晶粒径をまとめた。電流密度を 1.6~2.0 mA/mm²の範囲として得られた電析ナノ結晶 Fe-Ni の平均結晶粒径は Fe(211) 面のピークの半価幅から評価した。一方、電流密度 3.0 mA/mm²の場合、Ni(200) 面のピークの半価幅から評価した。電流密度 1.6 mA/mm²の条件で作製した Fe-Ni 合金の平均結晶粒径は 42 nm であった。電流密度 1.8 mA/mm²、2.0 mA/mm² および 3.0 mA/mm²の条件で作製した Fe-Ni 合金試験片の平均結晶粒径は、それぞれ 33 nm、27 nm および 18 nm となった。したがって、すべての

第2章

電流密度で得られた単層 Fe-Ni 合金試験片において、ナノ結晶組織が得られた。電流密度の増加に伴って試験片の平均結晶粒径は微細化する傾向がみられた。

表 2-2 は、異なる 4 種類の電流密度の条件で電析することにより得られたナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片表面の配向指数をまとめた結果である。電流密度 1.6 mA/mm^2 の条件で作製した試験片では、Fe(110)ピークの配向指数が $X_{110} = 1.153$ となり、ランダムな方位分布をもつ Fe の標準粉末試料と比べてわずかに高くなった。一方、Fe(200)および Fe(200)のピークから求めた配向指数は、それぞれ $X_{200} = 0.553$ 、 $X_{211} = 0.480$ と低くなった。したがって、(110) に表面方位が弱く配向していることがわかった。

電流密度 1.8 mA/mm^2 の条件で作製した試験片では、Fe(110)、Fe(200)および Fe(211)の配向指数は、それぞれ $X_{110} = 1.094$ 、 $X_{200} = 0.657$ 、 $X_{211} = 0.718$ であった。

電流密度を 2.0 mA/mm^2 の条件で電析させた試験片では、Fe(110)ピークの配向指数が $X_{110} = 1.250$ となり標準粉末試料のランダム方位分布と比べてわずかに高くなった。一方、(200)ピークおよび(211)ピークは、 $X_{200} = 0.586$ 、 $X_{211} = 0.627$ と低くなった。したがって、試験片表面は、(110)ピークに配向していることがわかった。

電流密度 3.0 mA/mm^2 の条件で得られた試験片では、Ni (または Fe-Ni(γ)) のピークのみが表れた。Ni(111)、Ni(200)および Ni(311)ピークの配向指数は、それぞれ $X_{111} = 1.424$ 、 $X_{200} = 0.225$ 、 $X_{311} = 0.269$ あった。したがって、試験片表面は(111)に強く配向していることがわかった。

体心立方格子構造 (Body centered cubic, bcc) および面心立方格子構造 (Face centered cubic, fcc) をもつ材料の表面エネルギーの分布[85]は、それぞれ(110)および(111)で最小となる。本研究の電析試験片のように薄膜では、結晶配向に表面エネルギーが影響を与えることが多い。その観点から考えると、Fe 相が強く電

第2章

析した電流密度 $1.6\sim 2.0 \text{ mA/mm}^2$ の条件で電析した試験片では、(110)に配向が見られたことから、本試験片の発達においても表面エネルギーが影響を及ぼしたと言っていると考えられる。また、Ni 相が強く電析した試験片では、(111)に最も強く配向した。

本章において、単一電析浴から Ni 含有量の異なるナノ結晶 Fe-Ni の作製が可能であることが明らかになったが、一方で、本研究の直流めっき法では、鉄あるいはニッケル単層のナノ結晶材料を得ることは困難であることがわかった。単層のナノ結晶合金の作製に対しては、合金元素による核生成の促進によらない、パルスめっき法などを用いた探索が必要であると考えられる。

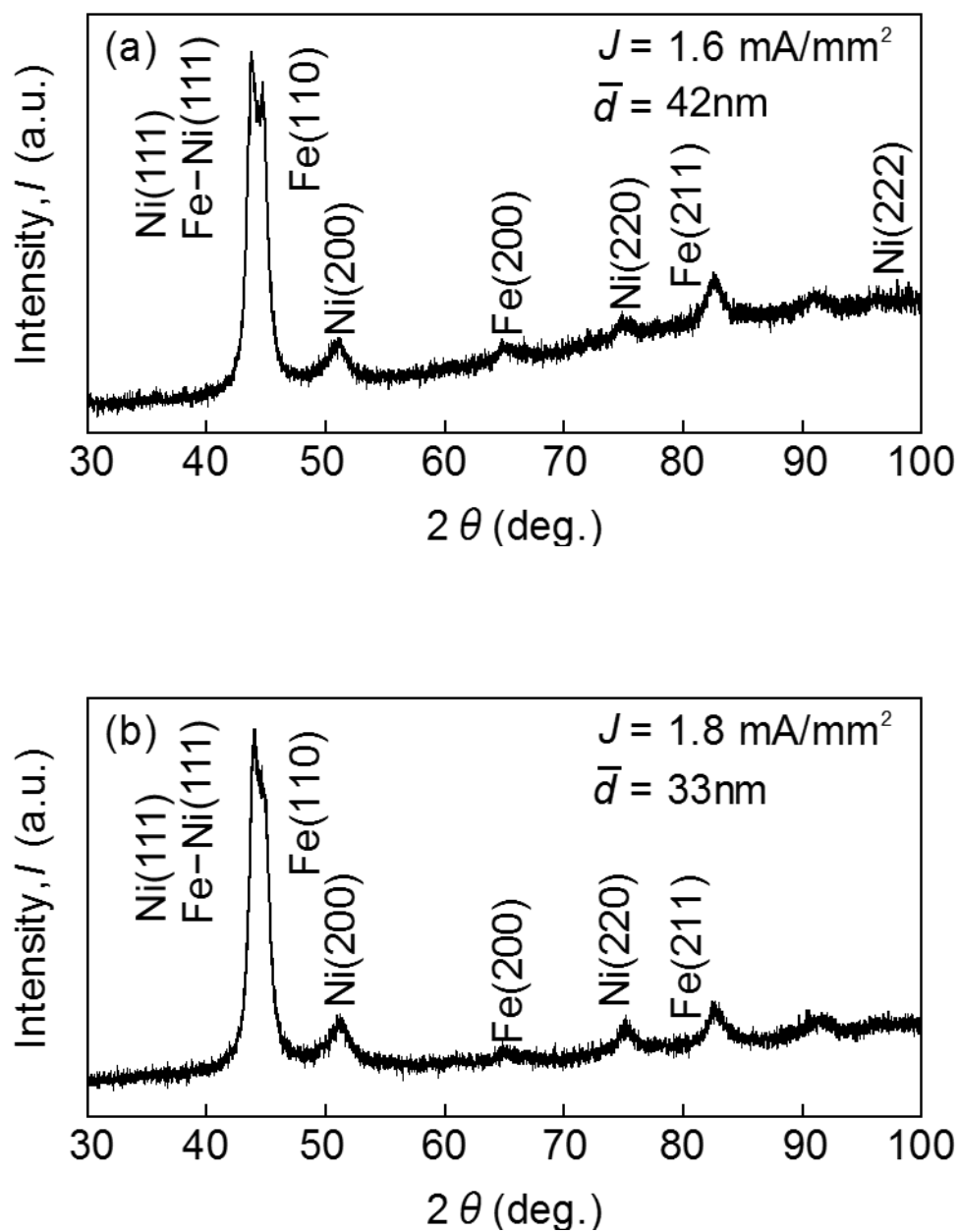


Fig. 2-5 X-ray diffraction (XRD) patterns for the monolayer specimens electrodeposited at (a) 1.6 mA/mm^2 , (b) 1.8 mA/mm^2 , (c) 2.0 mA/mm^2 and (d) 3.0 mA/mm^2 .

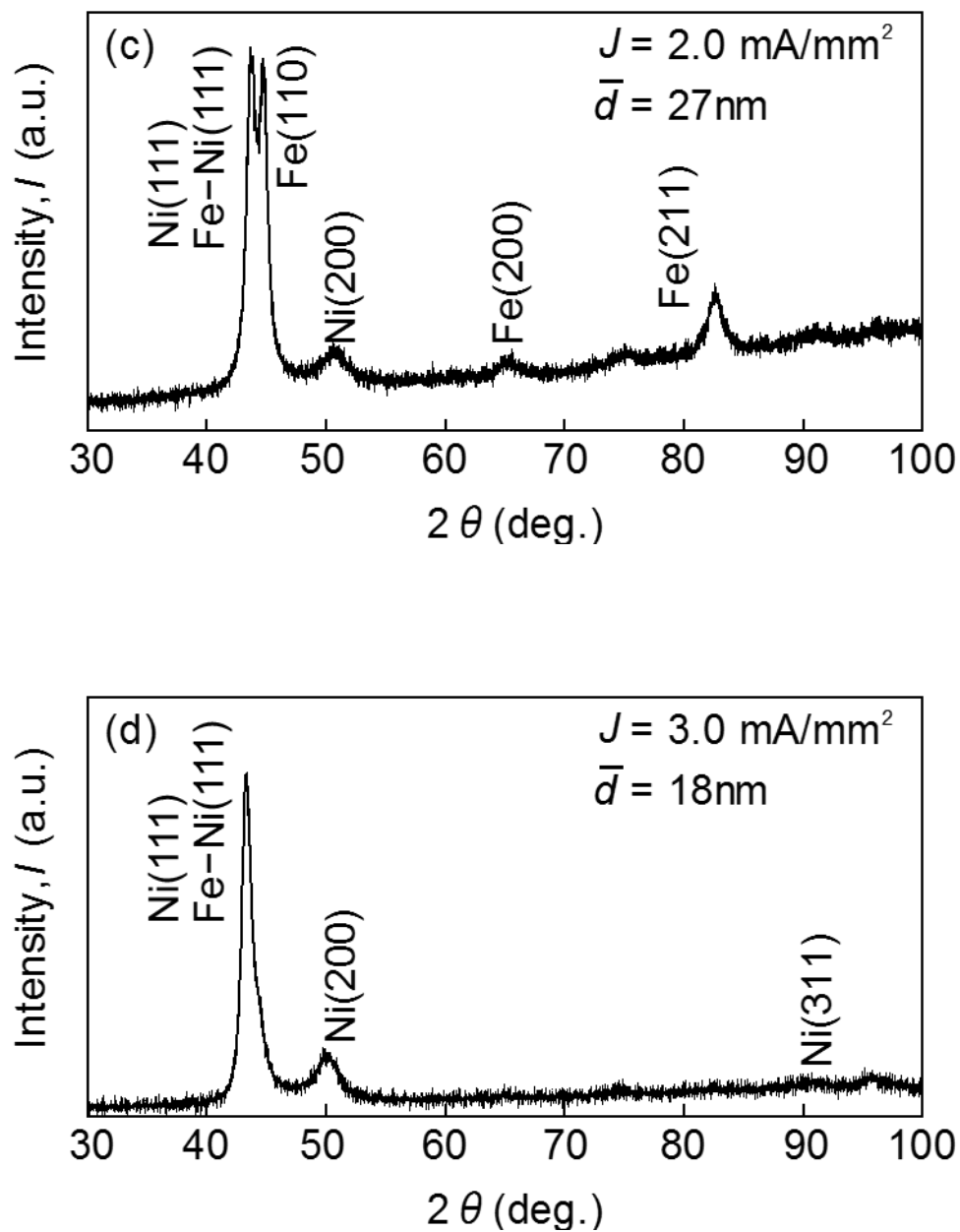


Fig. 2-5 X-ray diffraction (XRD) patterns for the monolayer specimens electrodeposited at (a) 1.6 mA/mm^2 , (b) 1.8 mA/mm^2 , (c) 2.0 mA/mm^2 and (d) 3.0 mA/mm^2 . (Continue)

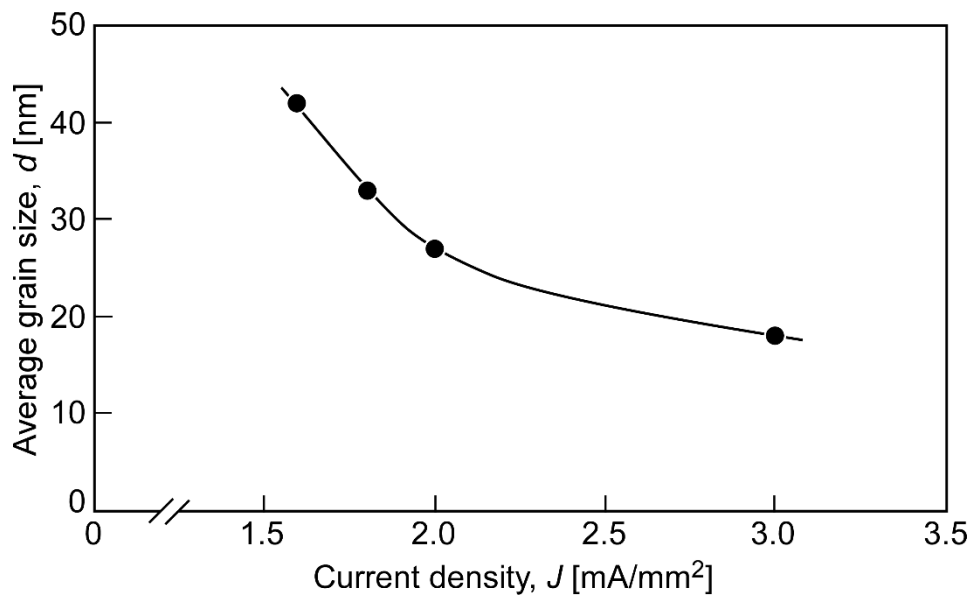


Fig. 2-6 Average grain size of the specimens electrodeposited at different current density.

Table 2-2 Orientation indexes of the specimens electrodeposited at different current density.

Current density [mA/mm ²]	Orientation indexes		
	Fe(110)	Fe(200)	Fe(211)
1.6	1.153	0.553	0.480
1.8	1.094	0.657	0.718
2.0	1.140	0.533	0.570
	Ni(111)	Ni(200)	Ni(311)
3.0	1.424	0.225	0.269

第2章

以上のように、電流密度を 2.0 mA/mm^2 として得られた試験片は、主に Fe 相により構成され、平均結晶粒径は 27 nm であった。電流密度を 3.0 mA/mm^2 として得られた試験片は、主に Ni 相により構成され、平均結晶粒径は 18 nm であった。したがって、電流密度を変化させることにより、単一の電析浴から化学組成を変化させたナノ結晶 Fe-Ni 合金が作製できることが示された。さらに、これらの試験片は、Hall-Petch 則の臨界値に近い平均結晶粒径が 30 nm 以下のナノ結晶組織をもつことが明らかになった。

電流密度 2.0 mA/mm^2 および 3.0 mA/mm^2 の条件で電析することにより得られた試験片の Ni 含有量を FEG-SEM/EDS 分析により評価した結果、それぞれ 34 mass\% Ni および 46 mass\% Ni であることがわかった。Guillaume ら[86]は、Fe-Ni 合金系の特定の組成領域 (Ni 含有率 $30 \sim 45 \text{ mass\%}$) において現れる、線膨張係数と Ni 含有量との関係を調べ、特にインバー合金となる Ni 含有率 36 mass\% 付近で線膨張係数が最も小さくなることを報告している。本研究において、電流密度 2.0 mA/mm^2 の条件で得られた試験片の Ni の含有率は約 34 mass\% であり、この時の線膨張係数は約 $2.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ とインバー合金に近い値を示す。一方、電流密度 3.0 mA/mm^2 の条件で得られた試験片の Ni の含有率は約 46 mass\% であり、線膨張係数は約 $8.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ と大きくなる。したがって、これ以降は、Fe- 34 mass\% Ni 合金をインバー合金層と記述する。Fe- 46 mass\% Ni 合金を非インバー合金層と記すこととする。

2.4 結言

第 2 章では、スルファミン酸ニッケルと塩化鉄を基本組成とする 1 種類の電析浴から、化学組成の異なるナノ結晶 Fe-Ni 合金を得るための電析プロセスを検討した。得られた主要な結果は以下の通りである。

- (1) 電気めっきの電流密度が低い範囲では Fe 相を主たる構成相とする Fe-Ni 合金が得られた。電流密度を高くすると Ni 相を主たる構成相とする Fe-Ni 合金が得られることが示された。本研究の条件では、電流密度 2.0 mA/mm^2 と 3.0 mA/mm^2 条件の間に析出層が変化する閾値があることがわかった。
- (2) 電気めっきの電流密度が高くなるほど、電析 Fe-Ni 合金の結晶粒径は微細化した。本研究の条件では、電流密度 1.6 mA/mm^2 から 3.0 mA/mm^2 の範囲において、平均結晶粒径は 42 nm から 18 nm であり、いずれの条件でもナノ結晶組織が得られた。
- (3) 本研究のめっき条件では、電流密度が 2.0 mA/mm^2 のときにニッケル含有量が 34 mass\% とインバー合金 (Fe - 36 mass\% P 合金) に近い化学組成をもつ平均結晶粒 27 nm のナノ結晶 Fe-Ni 合金が得られた。また、電流密度が 3.0 mA/mm^2 のときにニッケル含有量が 46 mass\% の Ni 相を主たる相とする平均結晶粒 18 nm のナノ結晶 Fe-Ni 合金が得られた。化学組成と結晶構造が異なる 2 種類のナノ結晶 Fe-Ni 合金を単一の電析浴から作製する電析プロセスを確立した。

第 3 章 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層構造制御プロセスの確立

3.1 緒言

電析法を用いた多層合金の作製は、電析しようとする 2 種類の金属のイオン化傾向の違いを考慮して、電位を制御することにより行われる。したがって、一般的にはイオン化傾向の差が大きい金属の組み合わせが選択される。第 1 章において電析材料の多層構造化プロセスとして示したように、Cu/Ni 合金[50]、Cu/Co 合金[64]、Ni-P_x/Ni-P_y[64]などの組み合わせに対して、様々な多層合金薄膜が開発されている。金属多層膜の一層あたりの厚さを薄くするために、多くの研究者たちは一層あたりナノメートルオーダーの厚さを有する多層薄膜の作製プロセスに注目してきた。Tench ら[48]、Simunovich[49]および Kaneko ら[50]は、電析法による Cu/Ni 合金のナノメートルの積層厚さまでの多層化プロセスを報告している。電析法を用いると比較的簡便に多結晶金属の多層膜を作製することができる。

しかしながら、Fe と Ni のようにイオン化傾向が近い金属の組み合わせについては、多層合金の電析プロセスがほとんど報告されていない。また、多層合金の微細組織は、基本的に通常が多結晶であり、ナノ結晶組織を有する金属の多層化についても十分な知見は得られていない。

本章では、第 2 章で示された直流めっき法による単一の電析浴からのナノ結晶 Fe-Ni 合金の化学組成制御方法に基づいて、Ni 含有量の異なる 2 種類のナノ結晶 Fe-Ni 合金を交互に積層させる方法を明らかにし、多層化プロセスを確立することとした。

3.2 実験方法

3.2.1 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の電析プロセス

ナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化プロセスの探索は、単層試験片作製と同じ電析装置および電析浴を用いて行った（図 2-1 および表 2-1）。第 2 章に示した単層試験片の化学組成制御により得られた結果から、合金層の化学組成制御は直流めっきの電流値の制御により可能であることが明らかになった。目的の化学組成をもつ Fe-Ni 合金試験片が得られる電流密度を、予め決めたサイクルでパルス波形的に印加することにより、異なる積層数の多層 Fe-Ni 合金試験片を得ることとした。

はじめに、非インバー合金層とインバー合金層が得られる 2 種類の電流密度の条件で、多層合金試験片を作製するときの各層の成長速度を明らかにすることとした。図 3-1 は、一層あたりの電析時間を変化させて、それぞれ 5 層まで積層させる電析プロセスを示している。ここで、電析条件 Type A、Type B、Type C、Type D、Type E および Type F の一層あたりの電析時間は、それぞれ 20 s、50 s、80 s、100 s、150 s および 200 s とした。第 1 層から第 5 層までの各層に対して、電析時間と層の厚さの関係から成長速度を求めた。次に、トータルの層厚さを 55 μm 一定として、積層数を変化、換言すれば 1 層あたりの厚さを変化させた多層合金を得るためのプロセスを、上で求めた各層の積層速度を基に検討した。

表 3-1 には、2 種類の Ni 含有量をもつ Fe-Ni 合金を交互に、3 層から 33 層まで、積層させるためのプロセスを示す。図 3-2 は、作製した多層ナノ結晶 Fe-Ni 試験片の写真である。多層構造の観察のため、得られた試験片を切断し、断面を、グリッドサイズ#600~#2000 のエメリー紙による研磨、およびアルミナ粒子（粒子径 0.5 μm ）によるバフ研磨により鏡面に仕上げた。バフ研磨後にエタノール

と硝酸を 50:1 に混合したナイトール液により僅かにエッチングを行った。

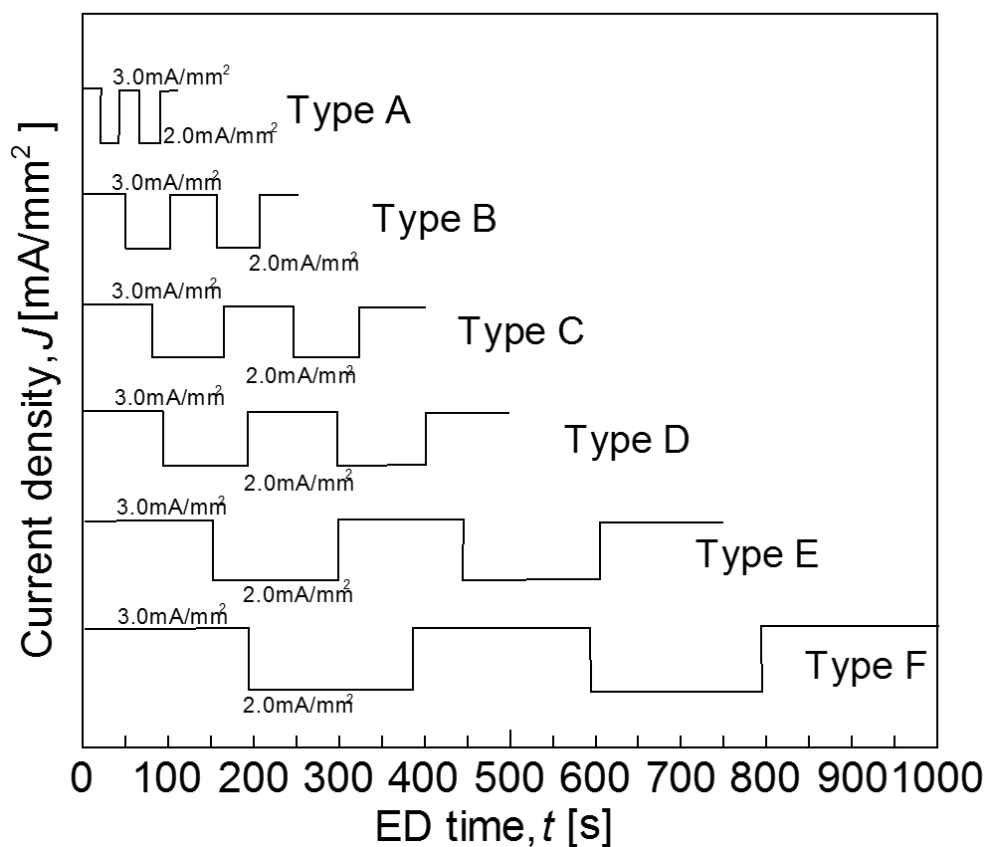


Fig. 3-1 Electrodeposition process of 5-layered Fe-Ni alloy specimens by different deposition time.

Table 3-1 Electrodeposition process of multilayered Fe-Ni alloy specimens with different layer number from 3 layers to 33 layers.

Number of layers	Deposition time per layer,[s]	Total deposition time,[s]
Monolayer		
Fe – 34 mass % Ni alloy	700	700
Fe – 46 mass % Ni alloy	550	550
Multilayer		
3	230	690
5	150	750
7	130	910
9	100	900
11	90	990
13	80	1040
15	70	1050
19	55	1045
25	42	1050
33	32	1056



Fig. 3-2 Photo of multilayered nanocrystalline Fe-Ni specimen with 5 layers.

3.2.2 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の多層構造評価

多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の多層構造は、偏光顕微鏡 (OLYMPUS, BX60M) を用いて観察した。電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層試験片の積層状態、各層厚さを評価した。

電流密度 2.0 mA/mm^2 および 3.0 mA/mm^2 の条件で電析することにより得られた化学組成は、図 2-4 に示す電界放出型走査電子顕微鏡 (Field emission gun-scanning electron microscope, FEG-SEM; 日立製作所製, SU-5000 型) に組込んだエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersion X-ray spectroscopy, EDS; EDAX 社製, Genesis) により評価した。SEM/EDS 分析は、加速電圧を 20 kV、エミッション電流を $10 \mu\text{A}$ として行った。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 電析法によるナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化プロセスとその構造評価

前節で得られた結果から、ナノ結晶 Fe-Ni 合金の電析において、単一の電析浴からでも電流密度を変化させることにより、化学組成を変化させ得ることが明らかにされた。したがって、電析過程で電流密度を変化させることにより、Fe と Ni のイオン化傾向の差により、ナノ結晶組織をもつ異なる Ni 含有量をもつ Fe-Ni 合金の多層化が可能であると考えられる。電流密度を $2.0\text{mA}/\text{mm}^2$ として電析を行った場合、インバー合金相 (Fe-34mass%Ni) を得られる。この時の平均結晶粒径は 27nm である。さらに、電流密度を $3.0\text{mA}/\text{mm}^2$ として電析を行った場合、非インバー合金 (Fe-34mass%Ni) 層を得られる。平均結晶粒径は 18nm である。これらの 2 種類の相が得られる電流密度を交互に変化させて電析を行うことにより、ナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化の可能性を検討する。

図 3-3 は、非インバー合金とインバー合金が電析する 2 つの異なる電流密度を 150 秒間隔で交互に印加することによって電析させた多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の断面の偏光顕微鏡写真と XRD パターンを示している。多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片は、Fe 素地から非インバー合金層/インバー合金層の順に 5 層に交互に電析されていることが確認された。第 1 層、第 3 層、第 5 層の XRD パターンは、単層の非インバー合金試験片と同様に、Fe-Ni (111) または Ni (111)、Ni (200)、および Ni (311) のピークを示した。これに対して、第 2 層と第 4 層の XRD パターンは、単層インバー合金試験片と同様に、Fe-Ni (111) または Ni (111)、Fe (110)、Fe (200)、および Fe (211) のピークを示した。これらの結果から、ナノ結晶インバー合金とナノ結晶非インバー合金の多層化は、単一の電解浴を使用して電析ときの電流密度を変えることによって達成されることがわ

かった。

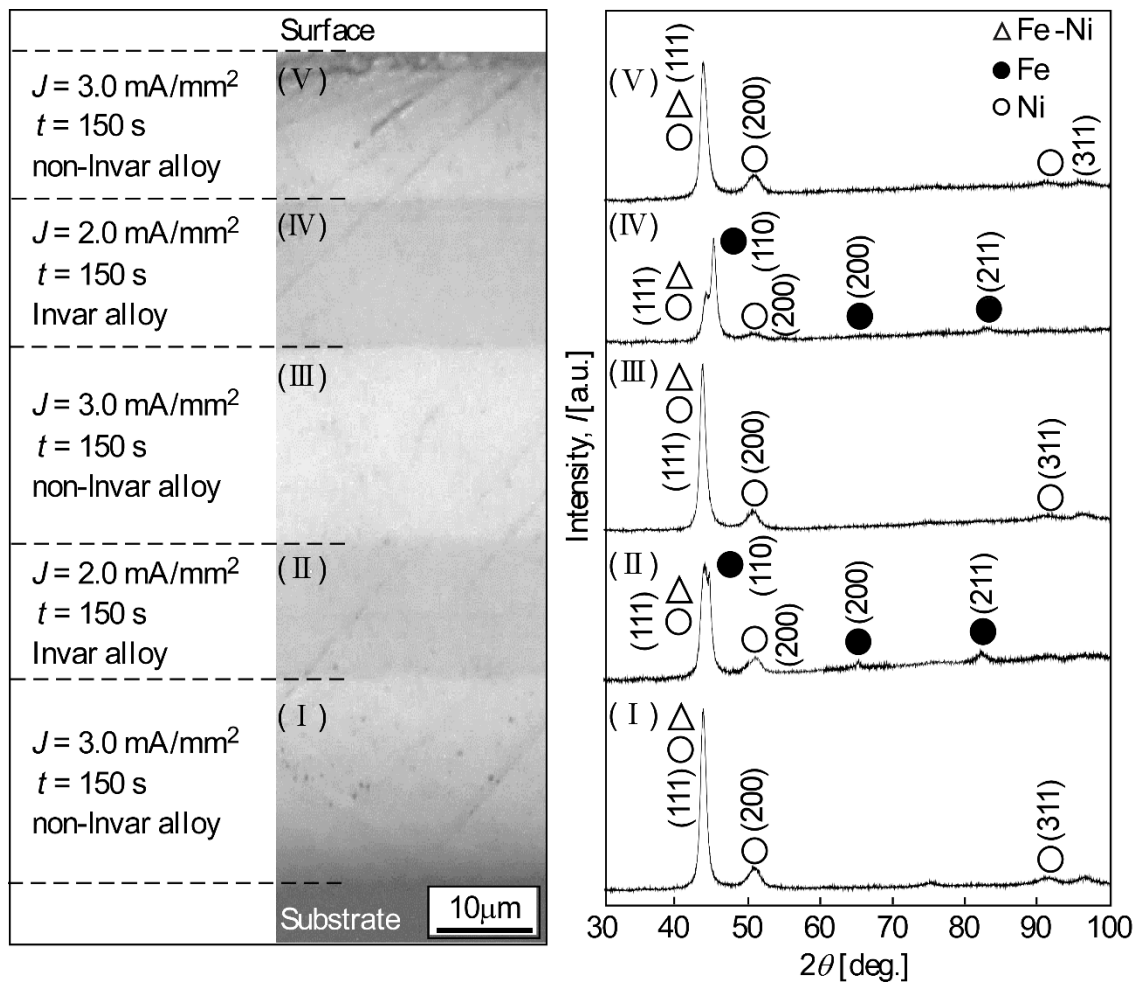


Fig. 3-3 Optical micrographs and XRD patterns of the cross section of multilayered nanocrystalline Fe–Ni alloy specimen with 5 layers.

図 3-4 は、図 3-1 に示した電析プロセス Type A から Type F に従って、非インバー合金層（電流密度 3.0 mA/mm^2 ）とインバー合金層（電流密度 2.0 mA/mm^2 ）の電析時間の比を 1:1 の一定として、交互に電析することにより得られた Fe-Ni 合金多層試験片の断面の偏光顕微鏡写真である。試験片の断面をナイトール液で軽くエッチングすることにより、Fe 含有量が高いインバー合金層がわずかに腐食され、非インバー合金層とインバー合金層を判別することができる。ここで、白く見える層が非インバー合金層で、黒く見える層がインバー合金層であり、6 種類のプロセスにより得られたすべての試験片で Fe 素地から非インバー合金層／インバー合金層／非インバー合金層／インバー合金層／非インバー合金層の順に交互に積層されていることがわかる。図 3-4 では、Fe 素地から電着された 5 層を、それぞれ I 層、II 層、III 層、IV 層、V 層とした。

図 3-5 は、Type A から Type F のプロセスで作製した試験片の I 層から V 層の成膜速度を調べた結果である。データにばらつきはあるが、5 層すべてで電析時間に比例して層の厚さが増加している傾向にあることがわかる。したがって、5 つの層が一定の成膜速度で成長することがわかった。I 層、II 層、III 層、IV 層、V 層の成膜速度は図 3-6 に示すように、それぞれ $0.17 \mu\text{m/s}$ 、 $0.11 \mu\text{m/s}$ 、 $0.14 \mu\text{m/s}$ 、 $0.10 \mu\text{m/s}$ 、 $0.12 \mu\text{m/s}$ であった。より高い電流密度での電析によって得られた I 層、III 層および V 層の非インバー合金層の成膜速度は、II 層および IV 層のインバー合金層の成膜速度よりも速いことがわかる。非インバー合金層の成膜速度は、I 層で最も速く、最後に電析された V 層で最も遅くなった。一方、II 層と IV 層、すなわちインバー合金層の成膜速度はほぼ同じであった。非インバー合金層は、図 2-5 に示すように、Ni 固溶体相の優先的な電析によって形成された。しかしながら、本研究では、電極を Fe としているため、電析浴以外

の Ni イオン源の供給がないため、電析浴中の Ni イオンの量は電析中に減少する。したがって、非インバー合金層の成膜速度は、電着時間の増加とともに減少したものと考えられる。インバー合金層の成膜速度は、Fe アノード電極から Fe イオンが供給されるため Fe 固溶体相電析速度は、電析中にほとんど変化しなかった。Su ら[87]によって報告された、塩化ニッケルを主要な成分とした電析浴からの直流めっきにより得られた Fe-Ni 合金の成膜速度が $0.014\sim 0.12 \mu\text{m/s}$ ($1.5\sim 6.5 \text{ mA/mm}^2$)であることを考慮すると、本研究における多層合金の成膜速度はかなり速いと言える。

表 3-2 は、Process A から F の電析条件で得られた厚さの異なる 6 種類の多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金のインバー合金層と非インバー合金層の厚さの比率の関係を調べた結果である。同じ積層数 (5 層) の試験片は、一層あたりの電析時間の比が同じであれば、電析時間の長さに依存せず、2 つの合金層の厚さの比率は一定になることがわかった。本研究における積層数 5 層の場合、インバー合金層と非インバー合金層の電析時間の比が 1:1 の場合、インバー合金層の厚さの比率はすべての試験片で約 30%であった。

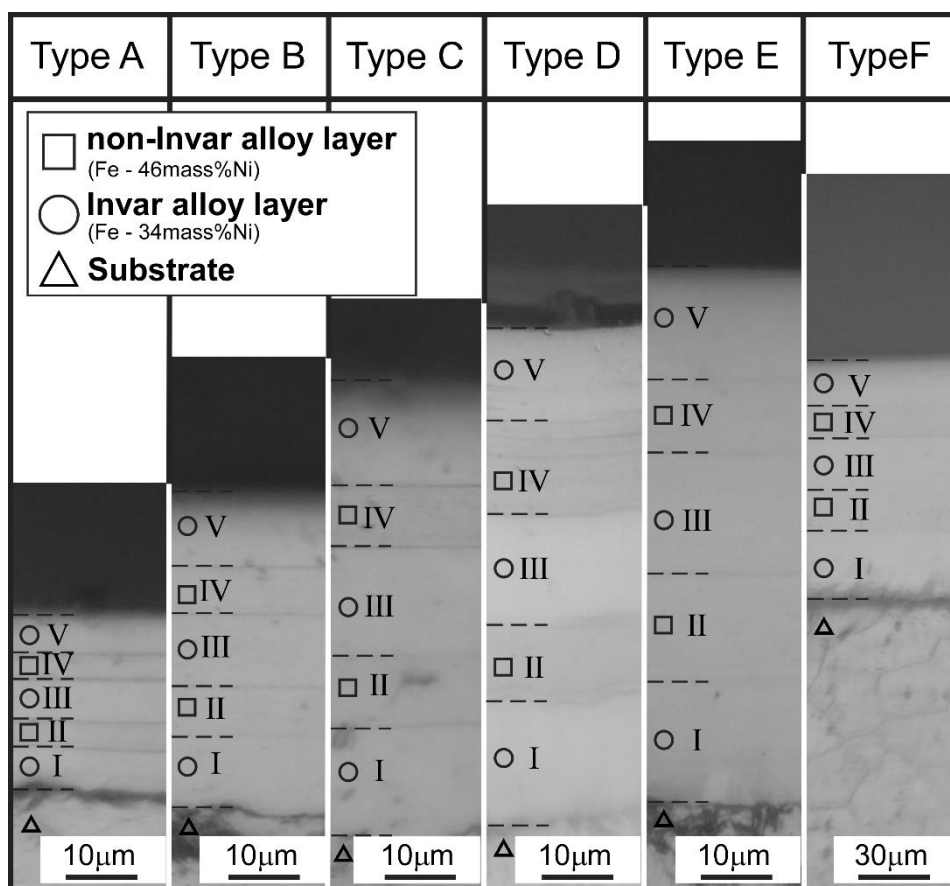


Fig. 3-4 Optical micrographs of the multilayered Fe-Ni alloy specimens produced by the process of Type A - Type F.

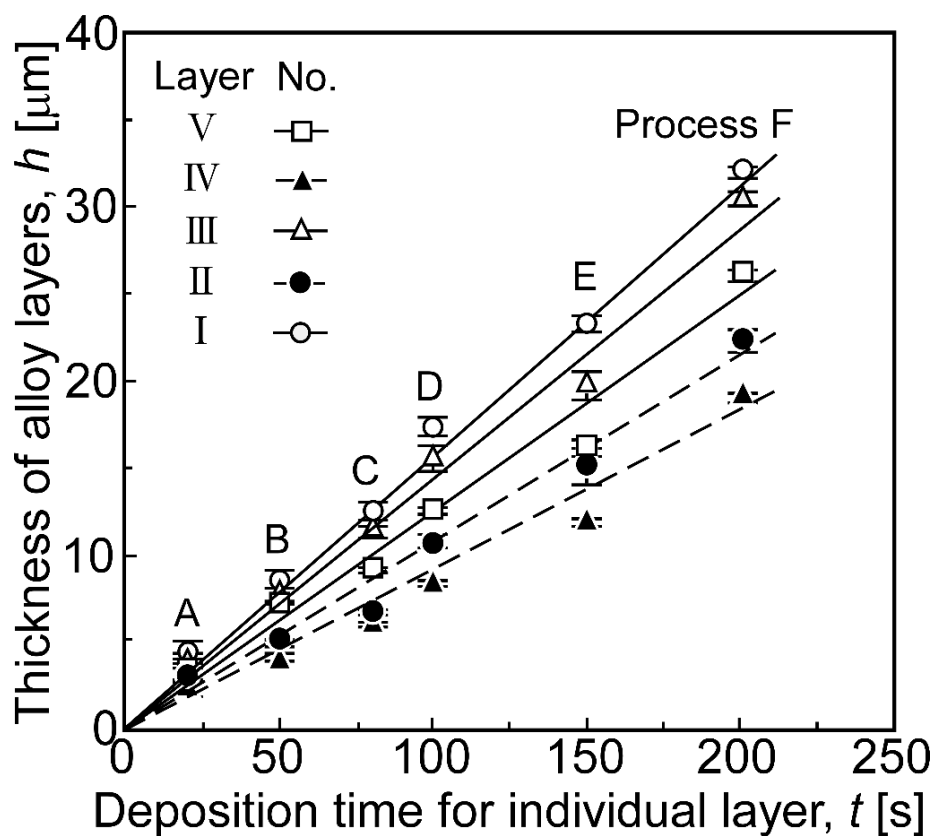


Fig. 3-5 Relationship between the thickness of individual layer and electrodeposition time for the obtained 5-layered specimens.

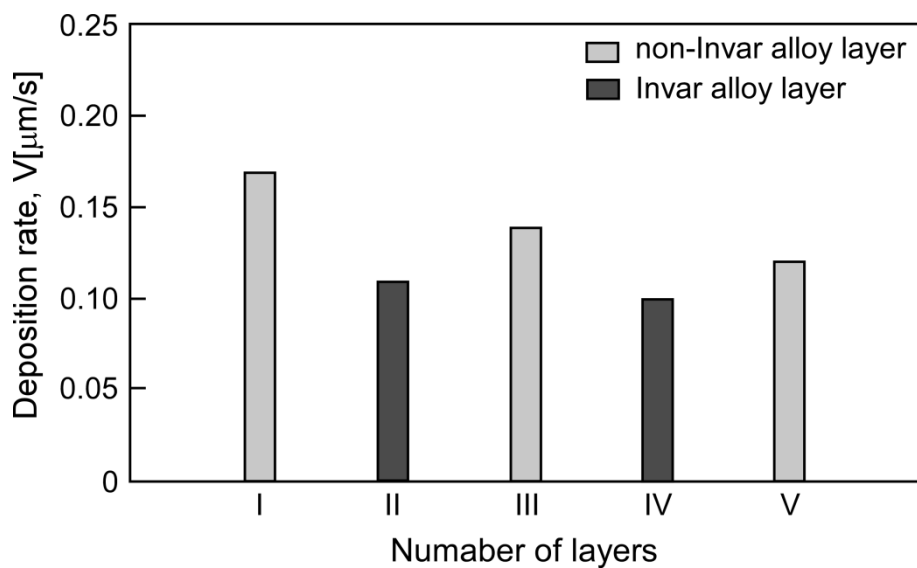


Fig.3-6 Relationship between the layer deposition rate and the number of layers.

Table 3-2 Ratio of the thickness of the invar alloy layers to the non-invar alloy layers which electrodeposited at the different 6 conditions of Process A – F.

Thickness ratio of non-Invar alloy and Invar alloy layers, [%]		
Process	non-Invar alloy	Invar alloy
A	70	30
B	69	31
C	71	29
D	71	29
E	68	32
F	69	31

3.3.2 電析法によるナノ結晶 Fe-Ni 合金の異なる厚さ比の多層化プロセスとその機械的特性の評価

図 3-7 [88]は、上述の結果に基づき各層の電析時間を制御し、非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比を 1:9 から 9:1 まで変化させ、それぞれ 5 層まで積層させる電析プロセスを示している。図 3-8 [88]は、図 3.7 の電析プロセスに基づき、電流密度を 3.0 mA/mm^2 と 2.0 mA/mm^2 にしたがって得られた 9 種類のナノ結晶 Fe-Ni 合金多層試験片の断面の光学顕微鏡写真である。図 3-8 の断面写真結果において計算した Fe-46mass%Ni : Fe-34mass%Ni の厚さの比を表 3-3 に示している。いずれの合金層の厚さの比率をもつ多層試験片も計画した電析条件で作製できることが示された。

図 3-9 [88]は、非インバー合金層 (Fe-46mass%Ni): インバー合金層 (Fe-34mass%Ni)の厚さ比 1:9 から 9:1 をもつ 5 層のナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の応力

—ひずみ曲線である。各試験片の応力-ひずみ曲線に示された黒い矢印は降伏点を示している。異なる厚さ比をもつ5層の試験片では、インバー層が狭くなるのに伴い最大引張強さが増加することがわかる。これらの結果から、引張強さと伸びのバランスが最も優れた非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比が7:3の組み合わせにより、多層化が機械的性質に及ぼす影響を調べることにした。

本研究では、引張強さと延性のバランスが最も優れた合金層の厚さの比（非インバー合金層 Fe-46mass%Ni：インバー合金層 Fe-34mass%Ni）7:3を選定し、試験片トータル厚さを一定にした異なる積層数をもつ多層膜を作製することとした。

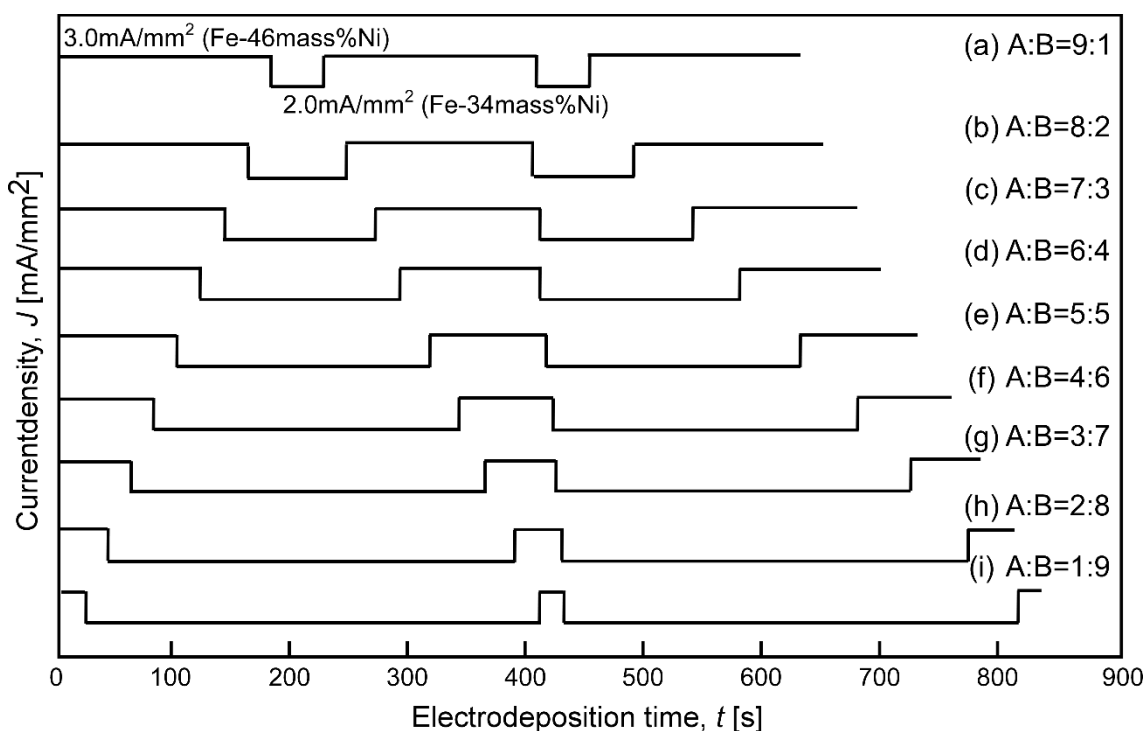


Fig. 3-7 Electrodeposition process of 5-layered Fe-Ni alloy specimens by different deposition time [88].

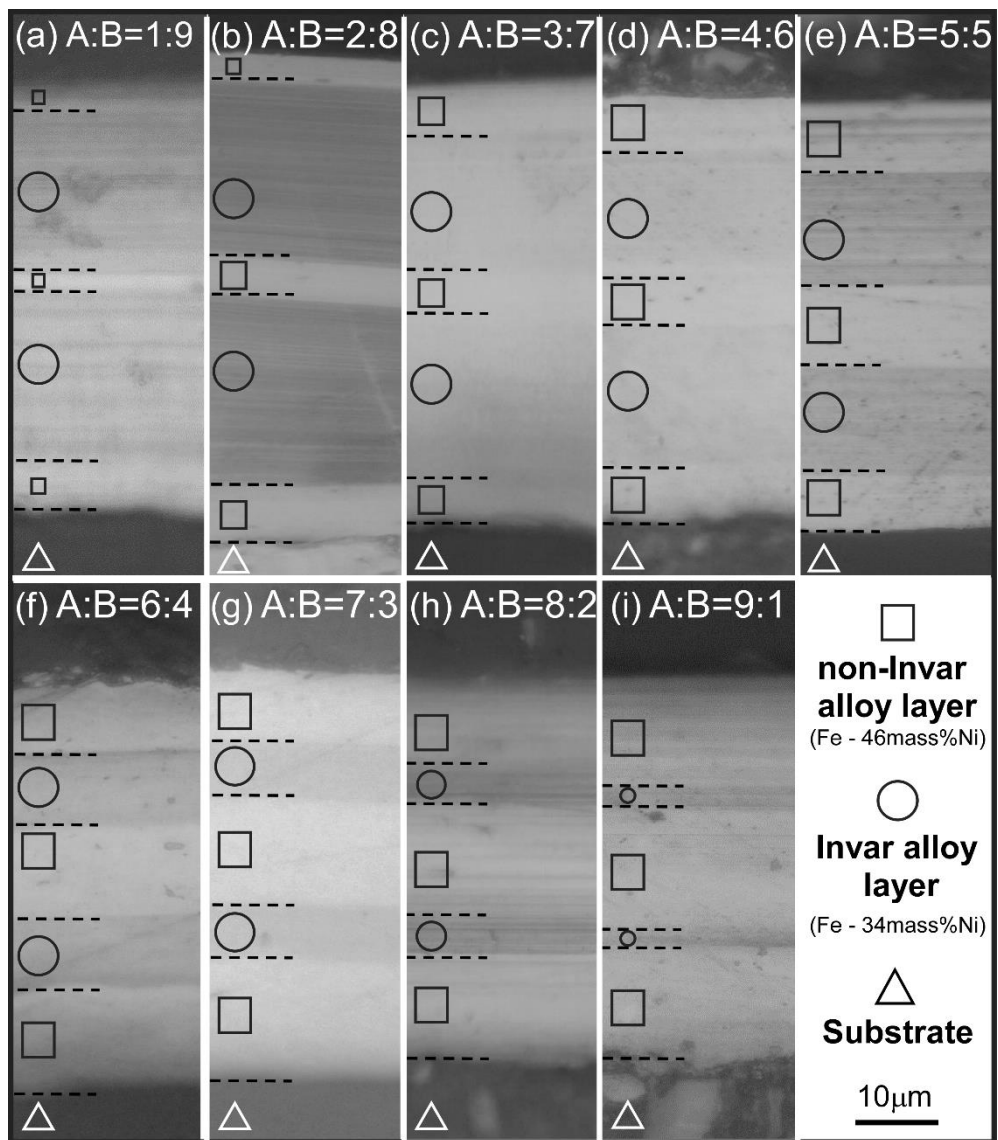


Fig. 3-8 Optical micrographs of the multilayered Fe-Ni alloy specimens produced by the process of (a) – (i) show in Fig.3-7 [88].

Table 3-3 Ratio of the thickness of the invar alloy layers to the non-invar alloy layers which electrodeposited at the different 9 conditions of Process a – i.

Thickness ratio of non-Invar alloy and Invar alloy layers	
Process	Fe-46mass%Ni : Fe-34mass%Ni
a	1:9
b	2:8
c	3:7
d	4:6
e	5:5
f	6:4
g	7:3
h	8:2
i	9:1

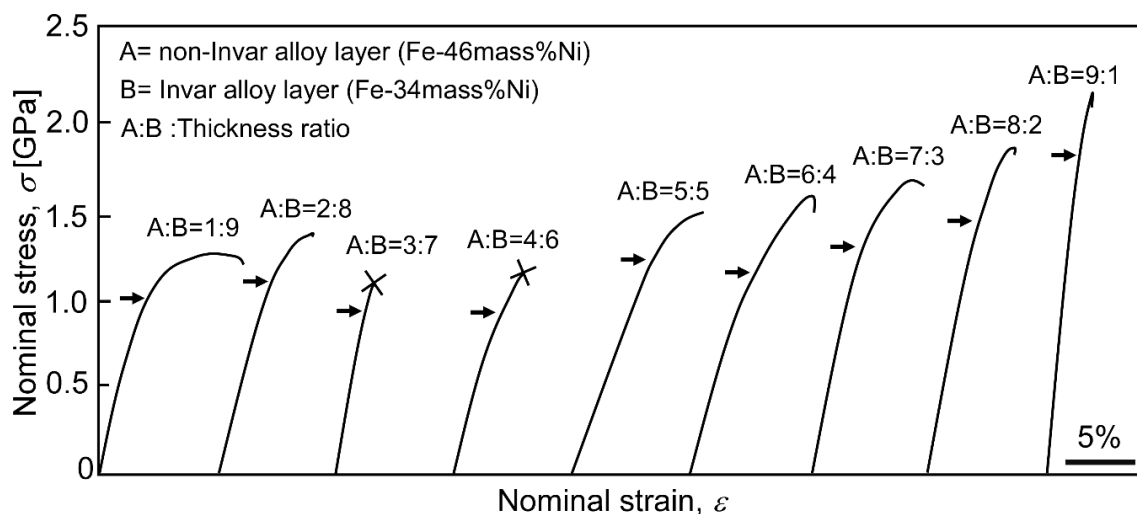


Fig. 3-9 Stress-strain curves of the 5 layered Fe-Ni alloy specimens with different thickness ratio of Invar and non-Invar alloy layer [88].

3.3.3 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金多層化プロセスの確立

前節で得られたインバー合金層と非インバー合金層の成膜速度の評価結果に基づき、異なる積層数をもつ電析 Fe-Ni 合金試験片の作製を試みる。表 3-1 に示した多層化プロセスに従い、試験片トータルの層の厚さは一定とし、非インバー合金層／インバー合金層／非インバー合金層・・・の順に、積層数を 3 層、5 層、7 層、9 層、11 層、13 層、15 層、19 層、25 層および 33 層まで変化させた多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金を作製した。前節で決定したように、いずれも非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比は 7:3 の一定となるように作製した。

図 3-10 は、作製した多層試験片の断面の偏光顕微鏡写真である。図 3-10 において、 N は積層数である。試験片断面を鏡面まで研磨後、ナイタール液により僅かにエッチングを行うことにより、Fe 含有量の多いインバー合金層（偶数番目の層）が強くエッチングされている。また、各層の界面も明確に確認でき、電析プロセスの設計時に予測された積層厚さ通りに多層ナノ結晶合金を得られるこ

とが確認された。積層数が、3層、5層、7層、9層、11層、13層、15層、19層、25層および33層の薄膜試験片では、表3-4に示すようにインバー合金層の厚さの比率は約30%であった。3.3.1節で示した一層あたり電析時間を変化させたトータル積層数5層の試験片と同じであることが確認できた。さらに、一層あたりのインバー合金層の平均厚さが図3-11に示すように、積層数の増加に伴い、約11.1から1.0 μm まで薄くなったことがわかった。

図3-12は、一層あたりの電析時間とインバー合金の平均層厚さを調べた結果である。インバー合金層の厚さに注目して評価すると、わずかなばらつきはあるもののインバー合金層の厚さは電析時間に比例して増加している。一層あたりの電析時間が32sの場合、インバー合金層の平均厚さが1.1 μm となった。一層あたりの電析時間が一番長い230sの場合、インバー合金層の平均厚さが11.1 μm となった。すなわち、インバー合金層は電流密度の値によって一定の成膜速度で成長することが示された。各電析条件に対するインバー層の厚さと電析時間の関係の傾きから求めた成膜速度は $v = 0.051 \mu\text{m/s}$ であった。

Table 3-4 Ratio of the thickness of the invar alloy layers to the non-invar alloy layers which electrodeposited at the multilayered Fe–Ni alloy specimens with 3 – 33 layers.

Thickness ratio of non-Invar alloy and Invar alloy layers, [%]		
Number of layers	non-Invar alloy	Invar alloy
3	78	22
5	71	29
7	74	26
9	66	34
11	65	35
13	70	30
15	71	29
19	71	29
25	71	29
33	71	29

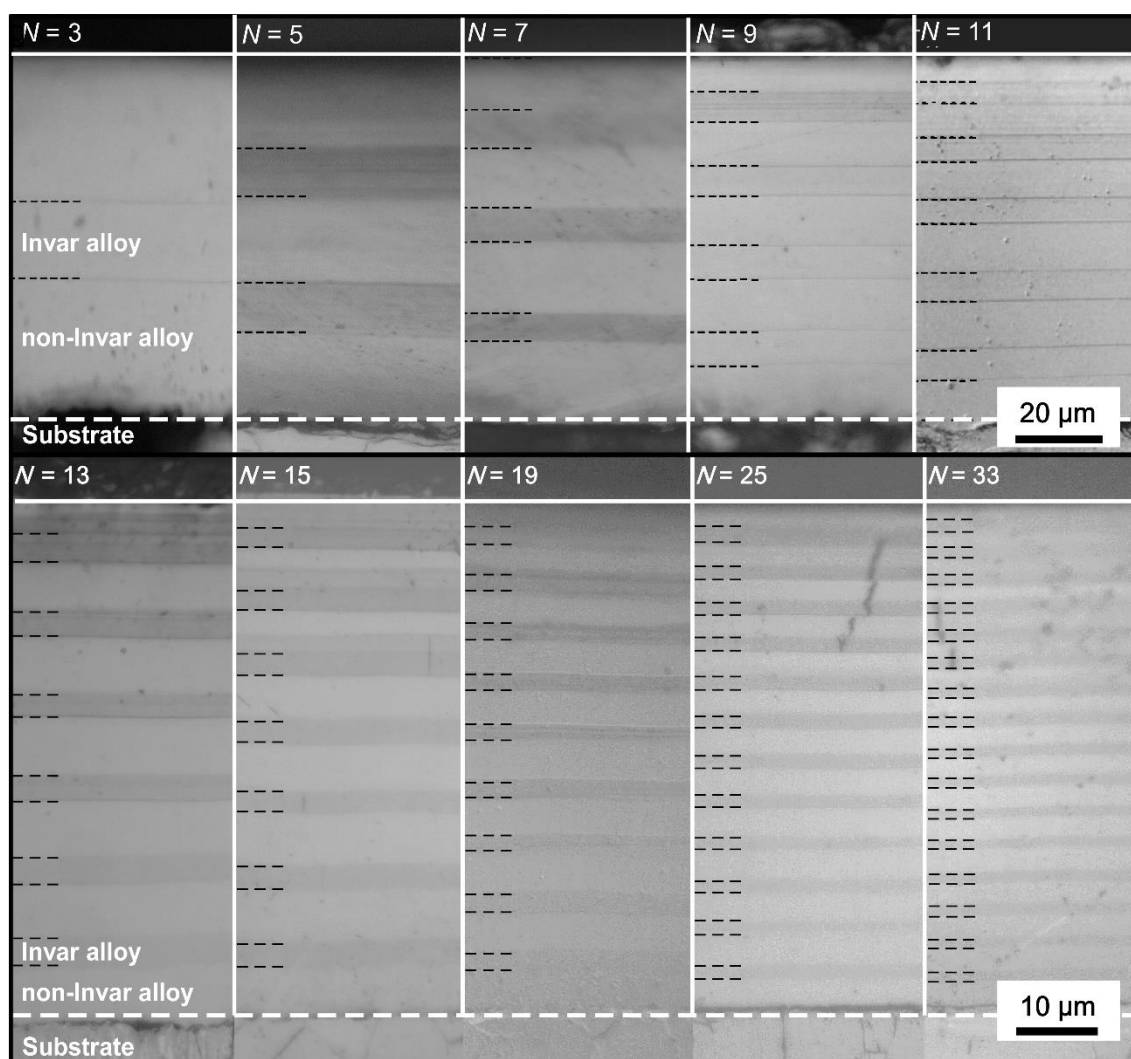


Fig. 3-10 Optical micrographs of the cross section of multilayered nanocrystalline Fe-Ni alloy specimens with 3 – 33 layers.

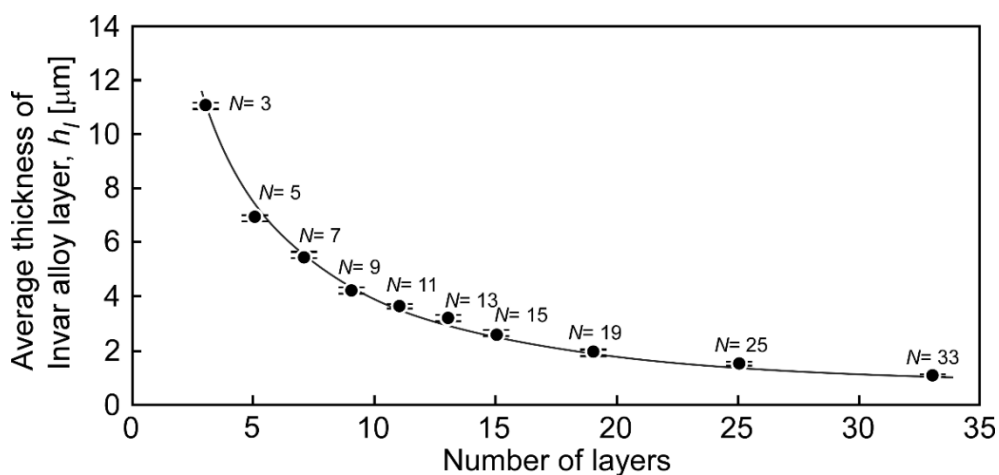


Fig. 3-11 Relationship between the average Invar alloy layer thickness and the number of layers.

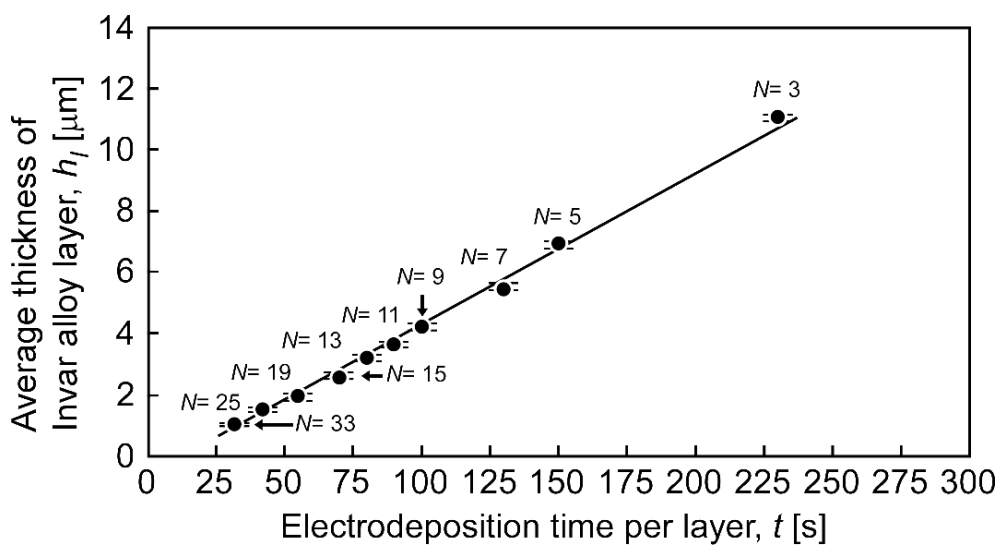


Fig. 3-12 Relationship between the average thickness of Invar alloy layer and the electrodeposition time per layer.

3.4 結言

第3章では、第2章で得られたナノ結晶組織制御と化学組成制御方法に基づいて、fccを主たる相とする非インバー合金層とbccを主たる相とするインバー合金層を交互に電析することによりナノ結晶構造をもつ多層構造 Fe-Ni 合金の形成とプロセスを実験的に調べ、以下の主要な知見を得た。

- (1) 非インバー合金層とインバー合金層の成膜速度は、それぞれ約 0.15 $\mu\text{m/s}$ および約 0.10 $\mu\text{m/s}$ であった。非インバー層の成膜速度は、積層が進むとわずかに低下する傾向にあった。
- (2) 非インバー層とインバー層の電析時間を同一条件として作製した多層試験片では、非インバー層とインバー層の厚さの比（体積比）は 7:3 となった。
- (3) 本章で得られたプロセスと基に、非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比を 1:9 から 9:1 まで制御したナノ結晶多層合金を得ることができた。また、非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比を変えた 5 層積層試験片の引張強さを調べた結果、インバー合金層の厚さ比が小さくなるにつれて引張強さが高くなる傾向が見られ、非インバー合金層とインバー合金層の厚さ比 7:3 のとき、最も引張強さと伸びのバランスに優れた多層合金を得られた。
- (5) 本章において得られた結果に基づき、試験片厚さを一定 (55 μm) に制御し、積層数を 3 層から 33 層まで変化させたナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片を得ることができた。また、インバー合金層 1 層あたりの厚さを 3 層積層材の 11 μm から 33 層積層材の 1 μm まで変化させることができた。

第 4 章 多層化が電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の機械的性質に及ぼす影響

4.1 緒言

電析法により得られたナノ結晶金属・合金の引張特性に関しては、これまでに多くの報告がある[20-23,25,89-91]。電析ナノ結晶金属材料に関する研究において、結晶粒径の微細化（ナノ結晶化）は、Hall-Petch の関係から期待されるように多結晶金属材料の高強度化に対して有効であることが報告されてきた[20-23,25,91-92]。例えば、Ebrahimi ら[92]は、平均粒径が 26 nm の電析ナノ結晶ニッケルは、1.65GPa の最大引張強さを示すことを報告している。この最大引張強さの値は、通常の結晶粒組織をもつ多結晶ニッケルの 4 倍に相当する。しかし、ナノ結晶材料の強度は、平均結晶粒径が約 10nm 未満にまで微細化すると低下することが知られている。これは、変形機構が結晶粒内のすべり変形から粒界すべりなどの他の変形機構に遷移することに起因することが指摘されている[30-32]。Palumbo ら[32]は、電析ナノ結晶 Ni および電析ナノ結晶 Ni-P 合金に対し、結晶粒径が約 30nm まで、硬さは Hall-Petch の関係に従って結晶粒の微細化に伴って増加するが、平均結晶粒径が約 30 nm 以下になると Hall-Petch の比例関係からはずれ、約 8 nm でピーク(約 HV700)を示し、さらに微細結晶粒化すると硬さは Hall-Petch の関係と逆の結晶粒径依存性(Inverse Hall-Petch relation)を示すことを報告した。したがって、ナノ結晶化による高強度化にはある限界値があると言える[93-96]。

さらに、電析ナノ結晶材料の低延性は、それらの広範な用途にとって深刻な問題である。Kobayashi らと Kashikura ら[38]は、初期平均粒径が 37 nm の電析 Ni-4.4mass%P 合金 (Ni-Ni₃P 共晶合金) の機械的特性に及ぼす焼なましの影響を調べた。彼らの報告によれば、ナノ結晶粒組織を有する Ni-Ni₃P 合金は著しい脆性

を示すが、焼なましによって平均粒径が約 600nm に達すると延性は大幅に改善される。これらの結果は、ナノ結晶材料の低延性がナノ結晶粒組織の変形の困難さに起因することを示唆しているように思われる。したがって、ナノ結晶化だけでは電析材料の強度と延性の両方を向上させることは難しいものと考えられる。

電析金属の多層化は、ナノ結晶化と同様に硬さの向上に有効であることが報告されている[50,60]。多層金属材料に関する多くの研究により、Hall-Petch 型の関係に従って、積層材の各層の厚さが減少するにつれて硬さが増加することが明らかになっている。層厚さについて多層膜の変形挙動では、Daly ら[68-69]は、パルス電析法により変調された Ni-Co 合金の粗大粒(CG)構造(約 1 μ m)およびナノ結晶(NG)構造(約 20nm)の特徴を備えた多層構造の変形挙動に対する層の厚さの影響を調べ、CG 層の厚さを CG 層の結晶粒のサイズとほぼ同じすると、多層構造は単層の CG 層と NG 層の平均最大引張強さの推定値と比較して最大 29% の強度を増加し、伸びも単層の NG 層より高くなったと報告されている。これらの変形挙動は単軸 MD シミュレーションにより、変形の初期段階は、CG-NG 界面に沿って形成した変形双晶によって異常強化されることが明らかになった。界面の数を増加することにより、多層膜材料を強くできることが示されている。しかし、報告されている多層材料の機械的特性のほとんどは、試験片表面の硬さ試験、または素地材料を含んだ試験片の引張試験によって評価されており、自立型多層薄膜試験片の機械的特性は完全には理解されていない状況にある。ナノ結晶材料の多層化が引張特性に及ぼす影響については、今後のさらなる研究が求められる。

本章では、第3章で作製された3層から33層までの積層数をもつ多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の引張特性を調べる。特に、積層されたインバー合金層の厚さと関

連付けて引張強さおよび伸びを評価し、多層化がナノ結晶 Fe-Ni 合金の引張特性に及ぼす影響を明らかにする。

4.2 実験方法

4.2.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の作製

第 3 章で電析プロセスが確立されたナノ結晶組織をもつインバー合金および非インバー合金について、単層の試験片および非インバー層／インバー層／…の順に 3 層から 33 層まで積層した多層試験片を作製した。すべての試験片の厚さは 55 μm とした。すなわち、積層数により個々の層の厚さを表 3-1 に示した関係にしたがって系統的に変化させた。試験片の硬さの評価に対しては、Fe 素地と一体のまま試験に用いた。引張試験に対しては、単層および多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片ともに、Fe 素地から剥離させ、自立型の試験片とした。図 4-1 は、引張試験片の形状と寸法および作製した試験片の写真である。ゲージ部の寸法は、長さ 4 mm、幅 2 mm、厚さ 55 μm である。引張試験片の加工は、Fe 素地から剥離させた試験片を試験片形状の基準となる金型に張り合わせ、エメリー紙で削り出すことによって行った。

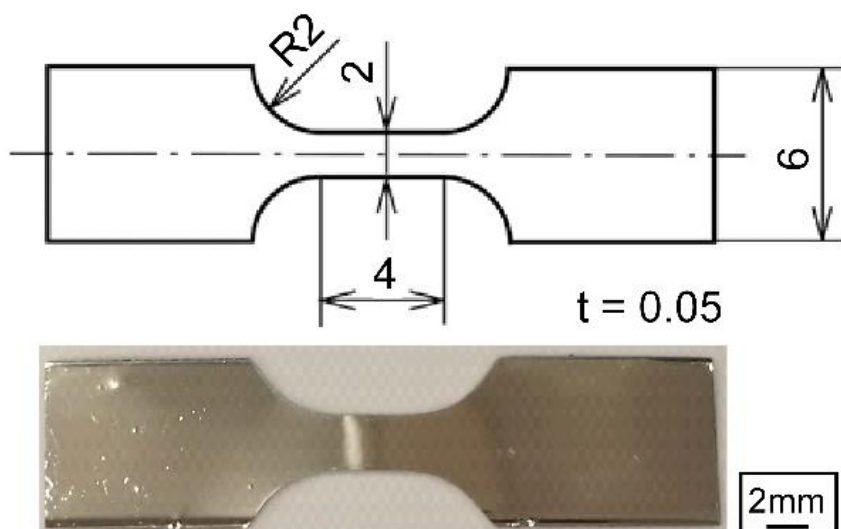


Fig. 4-1 The shape and the dimensions of the tensile specimens, and photo of the specimen produced.

4.2.2 試験片表面のビッカース硬さ測定

単層および多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の表面硬さは、マイクロビッカース硬さ計（明石製作所製（現：ミットヨ製）：AVK-C1 型）を用いて測定した。特に、多層試験片については、各層の積層厚さと関連付けて詳細に評価した。押し込み荷重を 0.098N~0.98N、押し込み時間を 15 s として、試験片に対して各場所に 5 回ずつ測定を行った。

4.2.3 引張試験のための治具の設計・製作

本研究では、厚さが約 55 μm の薄膜試験片の引張特性を評価しようとするため、試験機への取付け時の試験片の変形および破断を防ぐため、専用の引張試験用治具を設計・製作して用いた。

図 4-2 は、設計した引張試験用治具の 3D モデル図である。設計した引張治具

の各 부품の図面と作製した部品の写真を付録に示した。図 4-2 (a) のようにゲージ (平行) 部を残してチャックに固定する。チャックは、取り付け時に試験片に負荷がかからないようにサポート板で固定される。試験片を取り付けたチャックは、図 4-2 (b) のように固定台のスリットに差し入れて、側面から固定用ねじで固定台につける。試験前にサポート板を外し、引張試験を行った。これらのチャック部品を組み合わせ、実際に試験片を取り付けた様子を図 4-3 に示した。

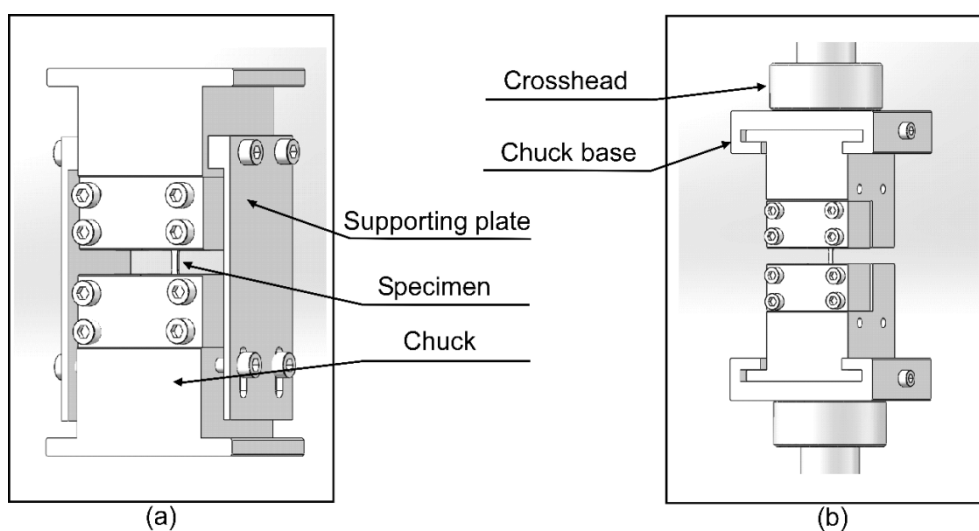


Fig. 4-2 3D-CAD model of produced chuck and chucking process.



Fig. 4-3 Photo of a thin film specimen attached to a specially made chuck.

4.2.4 引張試験

図 4-4 に示すサーボモーター駆動方式のインストロン型引張試験機（島津製作所オートグラフ AGS-10 KNG）に、前節に示した自主製作の薄膜試験片用チャックを取り付けて引張試験を行った。引張試験の条件は、室温、大気中でひずみ速度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。試験片が薄板であるため引張試験片を行う際に、試験

第4章

片の掴み部に厚さ 0.3mm の純アルミニウムの薄板をエポキシ樹脂で貼り付けて、チャック掴み部に噛ませた。多層試験片の引張軸方向は、図 4-5 に示すように、積層方向と垂直になるようにとった。得られたデータの再現性を確認するため、同じ種類の試験片を 2-5 本ずつ作製し、引張試験を行った。



Fig. 4-4 Photo of tensile test machine (SHIMADZU AGS -10 kNG type).

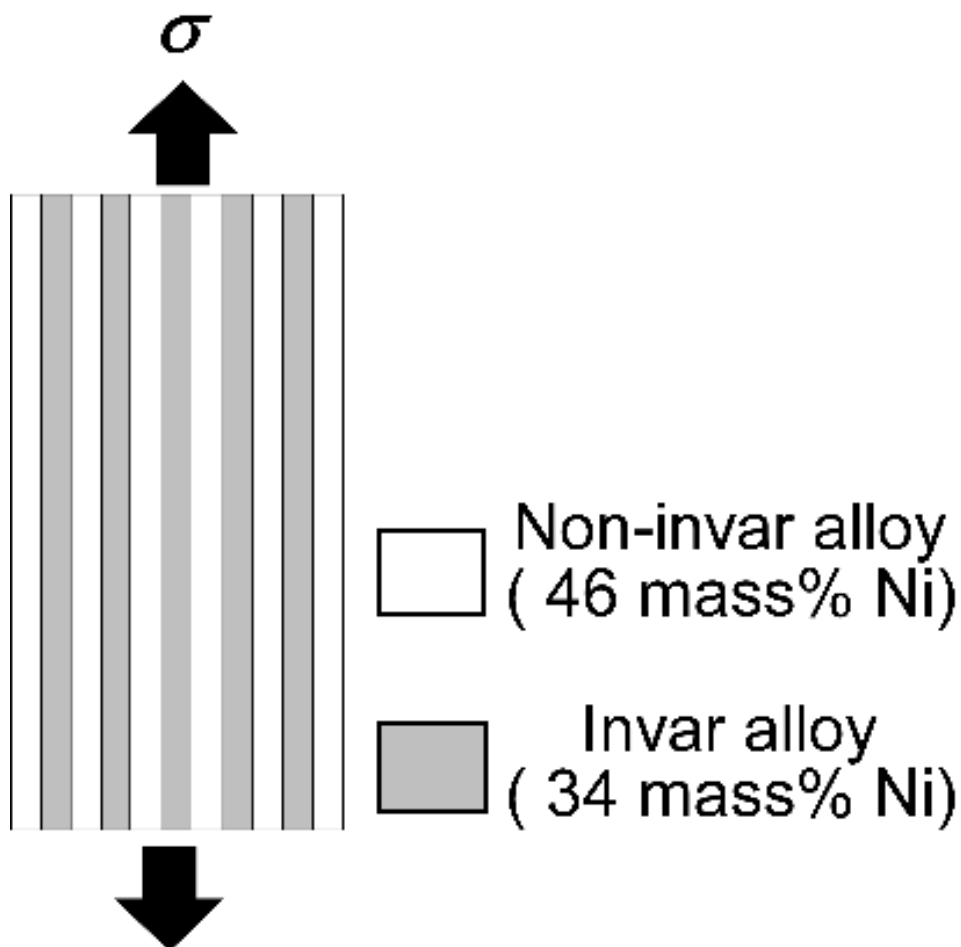


Fig. 4-5 Schematic illustration of the arrangement of multilayered specimen to the stress axis.

4.2.5 破断面の観察

破断面観察は、図 2-4 に示した FEG-SEM (HITACHI SU5000 型) を用い、加速電圧 20 kV、電流 10 mA として、ナノ結晶 Fe-Ni 合金の単層および多層試験片の引張試験後の破断面を観察し、破壊様式を評価した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の硬さに及ぼす多層化の影響

図 4-6 は、電流密度 2.0 mA/mm^2 および 3.0 mA/mm^2 の電析条件で作製した単層のナノ結晶インバー合金試験片およびナノ結晶非インバー合金試験片のビッカース硬さの押し込み荷重依存性を示している。インバー合金試験片および非インバー合金試験片ともに、ビッカース硬さは荷重依存性を示したが、いずれの荷重条件でも HV400 以上と高い硬さを示した。これはナノ結晶組織化に起因するものと考えられる。通常の結晶粒径を有する多結晶 Fe と Ni の硬さは約 HV100 であることから、ナノ結晶化により硬さは約 4 倍にまで増加した。一般的な結晶粒組織をもつ多結晶試験片では、局所的な微細組織の影響により、低荷重の条件ほど硬さの値が大きくなる傾向にあるが、ナノ結晶粒組織をもつ試験片においても押し込み荷重依存性が明確に現れることがわかった。本研究における押し込み荷重は $0.098 \text{ N} \sim 0.98 \text{ N}$ の範囲であり、ビッカース圧痕の対角線長さは約 $5.9 \mu\text{m}$ から $20.1 \mu\text{m}$ の範囲であった。この時、ビッカース圧子の先端角は 136° であることから、幾何学的関係により、圧子の押し込み深さは、 $1.2 \mu\text{m}$ から $4.0 \mu\text{m}$ と見積もられる。いずれの押し込み荷重の条件でも、圧痕の大きさは、両試験片の平均結晶粒径より十分に大きいことがわかる。したがって、本合金で観察された硬さの押し込み荷重依存性は、微細組織に依存して現れたものではないものと考えられる。押し込み荷重が増加し、圧子の押し込み深さが大きくなることにより、ナノ結晶組織の変形機構が変化した可能性がある。

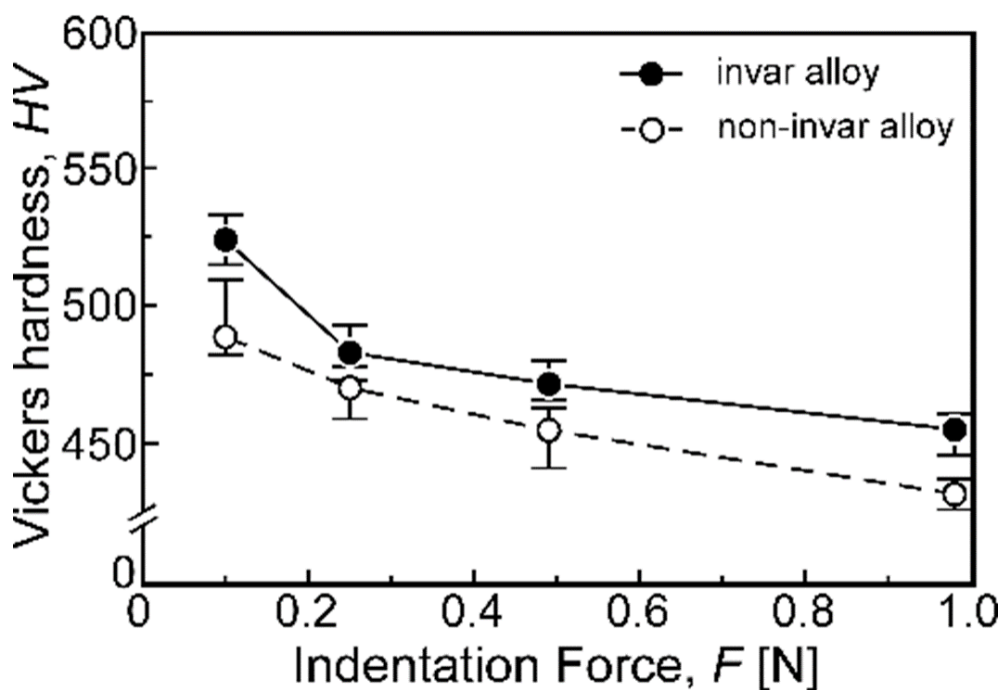


Fig. 4-6 Relationship between the Vickers hardness and the indentation force in the nanocrystalline Invar alloy and non-Invar alloy.

図 4-7 は、非インバー合金層／インバー合金層の順に 3 層から 11 層まで積層した多層試験片のビッカース硬さと 1 層あたりの層の厚さ（以下、層厚と記す）の関係を調べた結果である。最表面の非インバー合金層の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下になると、多層試験片の硬さは顕著に増加した。押し込み荷重 $0.98\ \text{N}$ で硬さ試験した後に観察された圧痕の対角線長さから見積もられた圧子の押し込み深さは、約 $4.0\ \mu\text{m}$ から $3.75\ \mu\text{m}$ の範囲であった。このことから、非インバー合金層／インバー合金層の異相界面と圧子圧入により発生する転位との相互作用が大きくなるためと考えられる。

図 4-7(b)は、ビッカース硬さと非インバー層厚さの平方根の逆数の関係、すなわち Hall-Petch 型の整理をした結果である。多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の硬さは層厚に対して、ホール・ペッチの関係に従って増加することがわかる。同様の傾向

は、多くの電析多層合金において報告されている[50,60]。以上のような層厚の減少による硬化は、異相界面が各層の変形を拘束した結果であると考えられる。次章において、本合金の強化機構を議論する。

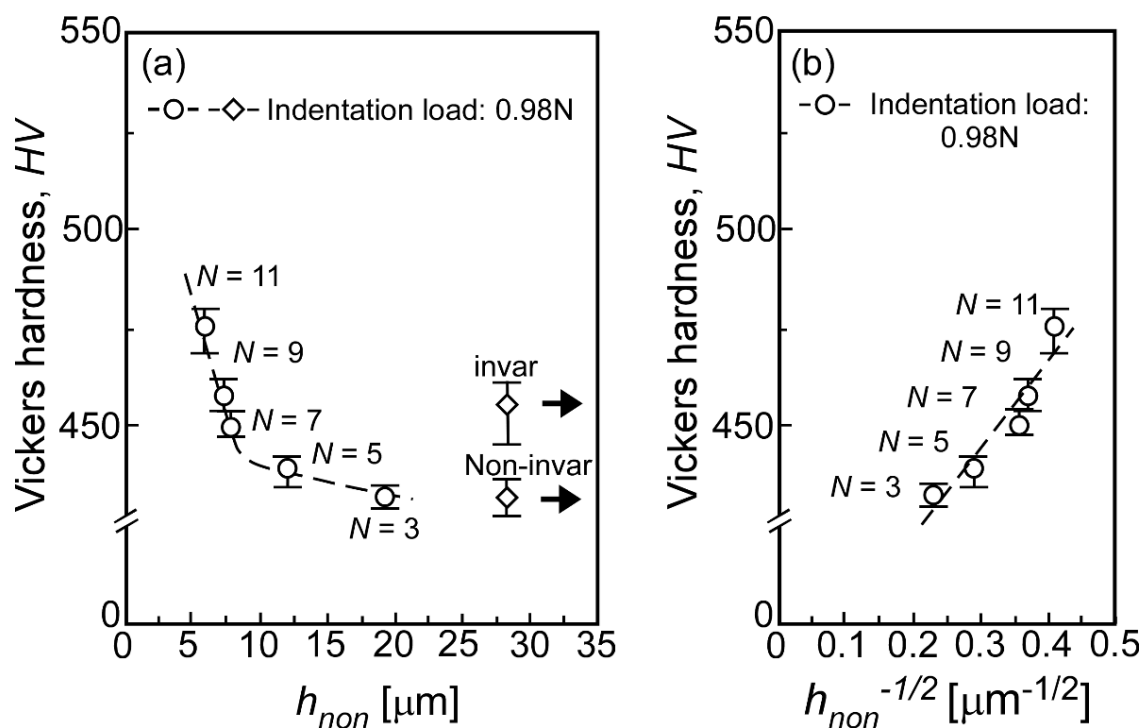


Fig. 4-7 Relationship between the Vickers hardness and the average layer thickness in the multilayered nanocrystalline Fe-Ni alloy specimens with the number of layers of 3-11 layers.

4.3.2 単層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の引張特性

図 4-8 は、ナノ結晶組織をもつインバー合金および非インバー合金の単層の試験片の応力-ひずみ曲線である。平均結晶粒径が 28 nm のインバー合金試験片の最大引張強さは 1.42 GPa であり、平均結晶粒径が 22 nm の非インバー合金試験片の最大引張強さは 1.56 GPa であった。両試験片とも通常の結晶粒組織をもつ多結晶 Fe-Ni 合金最大引張強さ（440 MPa[47]）の 3 倍以上の極めて高い引張強さを示した。また、両試験片ともに降伏後の加工硬化率が大きかった。すなわち、これは局所的な不均一変形を生じていることを示唆している。

ナノ結晶インバー合金試験片およびナノ結晶非インバー合金試験片の塑性ひずみは、それぞれ約 4.0 % および 2.8 % であり、全伸びはそれぞれ約 10 % および 9 % であった。2 種類の試験片ともに、塑性ひずみで 10 % を超えるような大きい伸びは得られなかった。上述のように、試験片の局所的な変形が進むことによって、大きな変形に至らないものと考えられる。試験片全体にわたる均一な塑性変形を生じさせる方法を確立することが必要である。

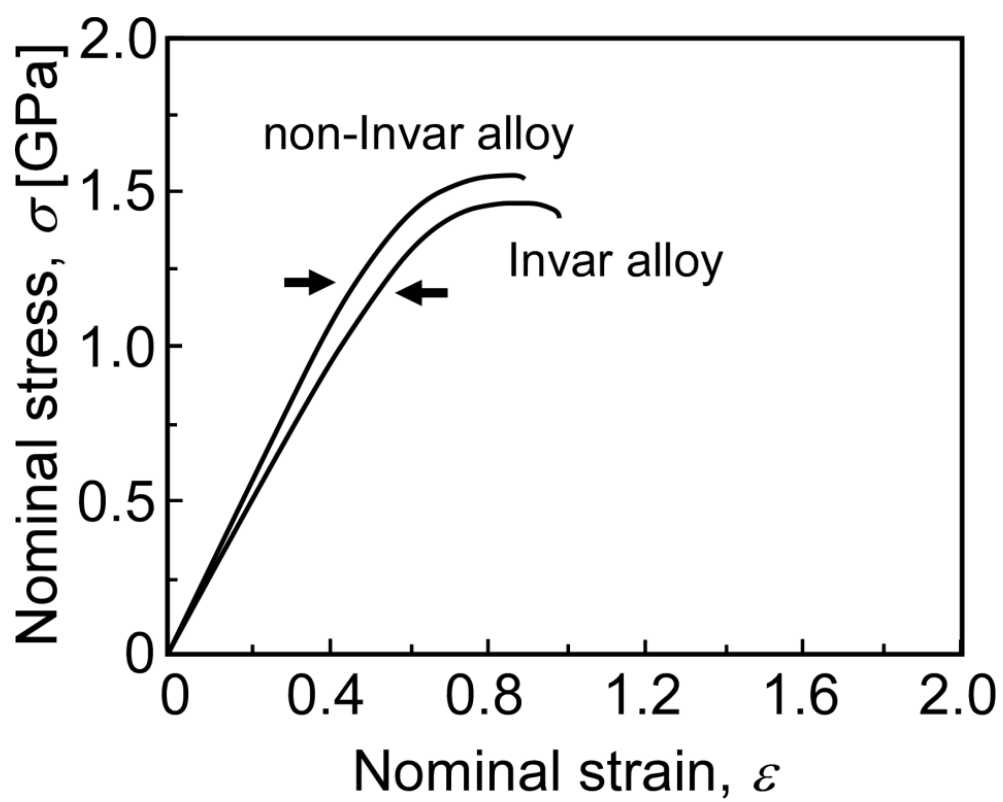


Fig. 4-8 Stress – strain curves for the nanocrystalline Invar alloy specimen and nanocrystalline non-Invar alloy specimen.

4.3.3 ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の引張特性に及ぼす多層化の影響

図 4-9 は、3 層から 33 層までの積層数をもつ多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の応力—ひずみ曲線である。図中の h_l の値はインバー合金層の平均積層間隔である。単層のインバー合金試験片と非インバー合金試験片の応力—ひずみ曲線も比較のために示した。各試験片の応力—ひずみ曲線に示された黒い矢印は降伏点を示している。

最大引張強さと降伏応力は、3 層から 13 層の範囲で積層数が増加するのに伴って増加した。最大引張強さは、13 層積層した試験片において最大値の 2.42GPa に達した。積層数がさらに増えると、最大引張強さと降伏応力は減少した。これに対して、15 層以上の積層数をもつ試験片では、積層数が増えるほど破断ひずみが大きくなる傾向があった。

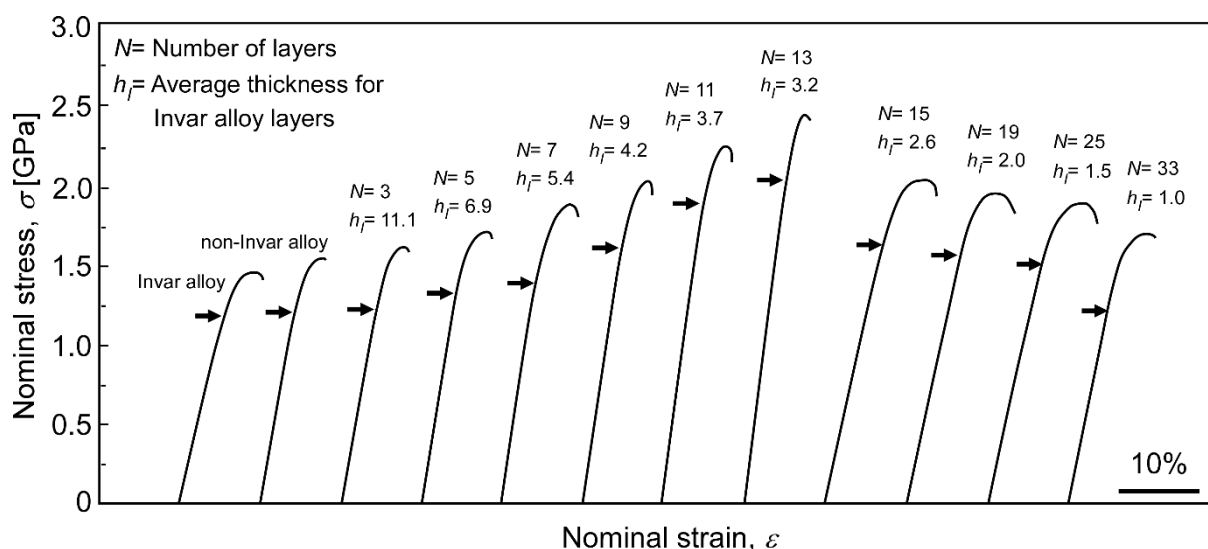


Fig. 4-9 Stress–strain curves of the monolayered and multilayered Fe–Ni alloy specimens with different numbers of layers.

図 4-10 は、積層数が異なる多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片における最大引張強さとインバー合金層の平均厚さの関係を示している。図 4-10(a)に示されるように、インバー合金層の平均厚さが約 5.5~3.2 μm の範囲の多層試験片において、最大引張強さは、インバー合金層の厚さが減少するにつれて大幅に増加した。試験片の最大引張強さのピークは、インバー合金層の厚さが約 3.2 μm のときであることがわかった。インバー合金層の層厚がより厚い 5.5 μm 以上の試験片においては、インバー合金層の層厚の減少による引張強さの増加はわずかであった。したがって、個々の層の厚さの減少は、ナノ結晶合金層に対する異相界面の体積率を増加させるため、異相界面による変形抑制の度合いを増加させたものと考えられる。個々のインバー合金層の厚さが 3.2 μm 以下にまで減少すると、試験片の強度は低下した。

図 4-10 (b) は、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片における最大引張強さとインバー合金層の厚さの平方根の逆数との関係を示している。インバー合金層の厚さが 3.2 μm を超える場合、最大引張強さとインバー合金層の厚さの間には、Hall-Petch 型の関係が現れた。さらにインバー合金層の厚さが 2.6 μm 未満に減少すると、最大引張強さは不連続に減少した。最大引張強さは、インバー合金層の厚さが 2.6 μm から 1.0 μm の範囲において、インバー合金層の厚さの減少とともに直線的に減少した。

図 4-11 は、3 層から 33 層の積層数をもつ多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の伸びとインバー合金層の層厚の関係を示している。インバー合金層の平均厚さが 5.5~11.0 μm の範囲では、多層ナノ結晶試験片の伸びは、インバー層の厚さによってほとんど変化せず、インバー合金層の平均厚さが約 4 μm 以下にまで減少すると、伸びはわずかに減少する傾向が見られた。さらに、インバー合金層の平均厚さが 2.6~1.5 μm の範囲までさらに減少すると、大きな伸びが発生した。特

第4章

に、インバー合金層の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ の多層試験片は、約 15% の大きい伸びを示した。その後、インバー合金層の厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ 未満になると伸びは減少した。

本章で得られた結果は、インバー合金層の厚さが約 $2.6\ \mu\text{m}$ 未満に減少すると、強化機構が変化したことを明確に示している。このようなインバー合金層の積層厚さに依存した強化機構の変化および大きい伸びの発見の原因を解明することができれば、ナノ結晶材料の多層化による高強度・高延性材料開発の基本原理が得られるものと考えられる。そこで第5章では、異なるインバー合金層の厚さをもった多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構の変化について議論する。

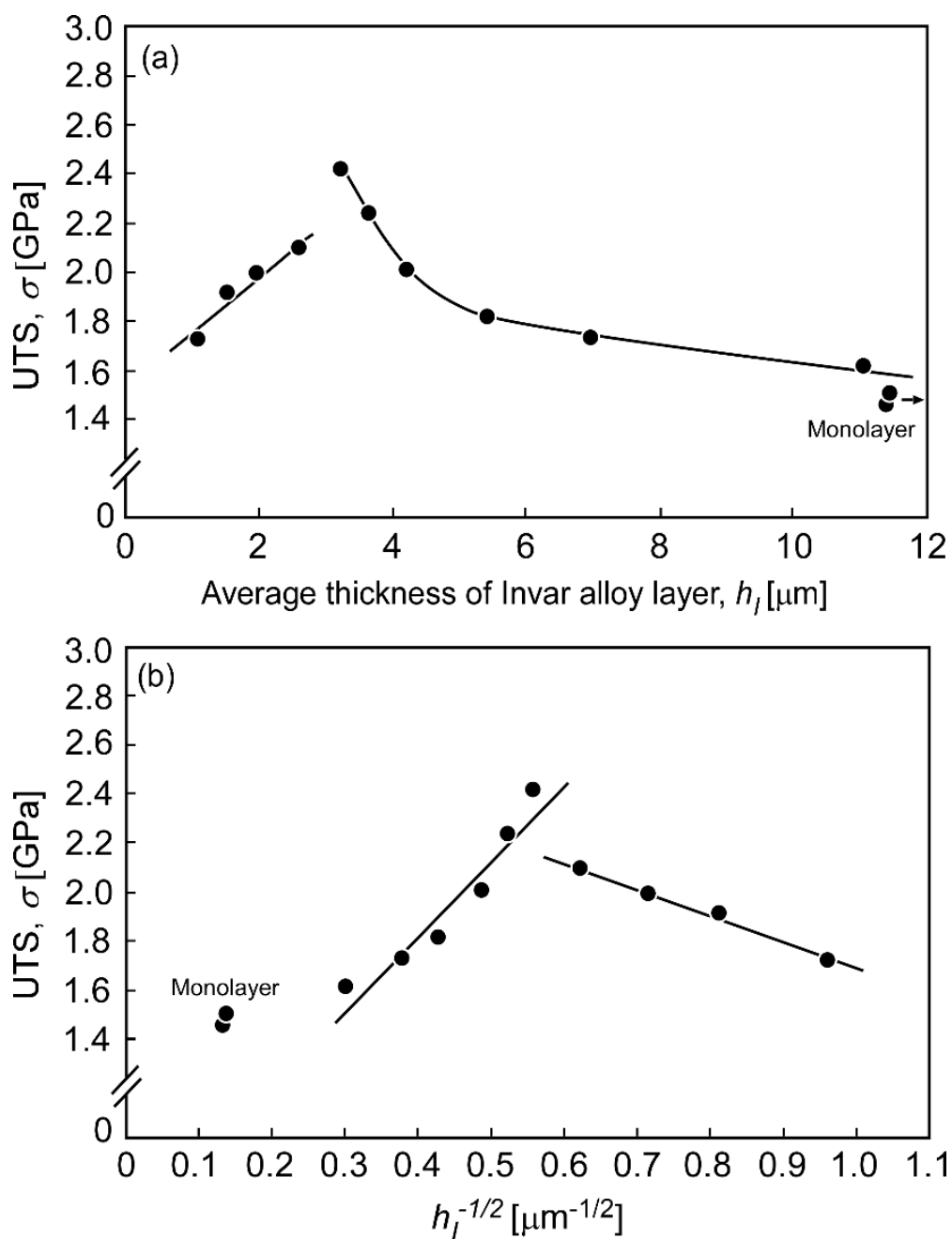


Fig. 4-10 (a) Relationship between the ultimate tensile strength (UTS) and the average thickness of the Invar alloy layer. (b) Relationship between the UTS and the reciprocal of the square root of the Invar alloy layer thickness in the multilayered nanocrystalline Fe–Ni alloy specimens.

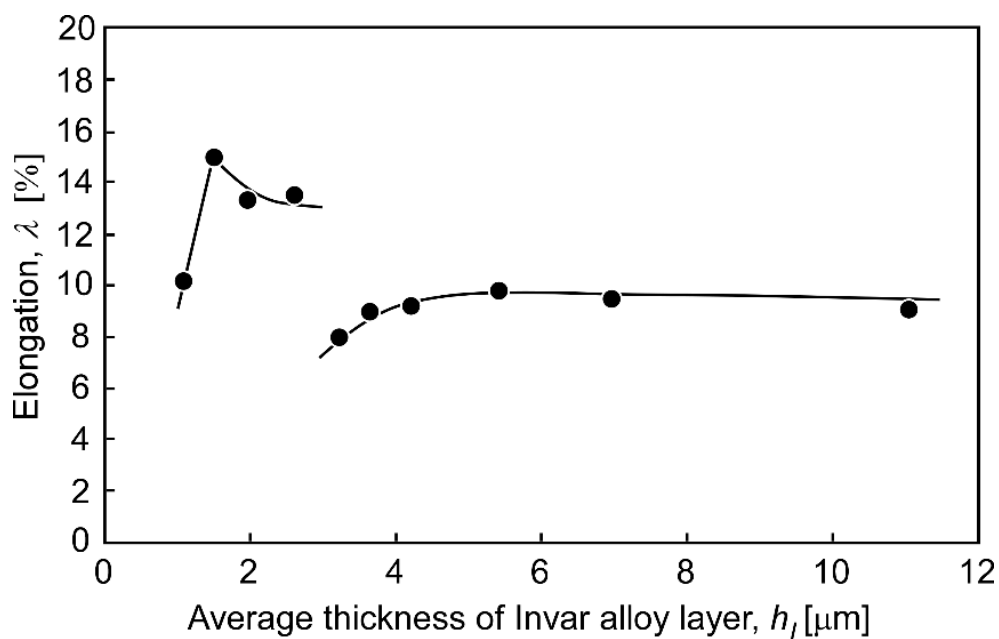


Fig. 4-11 Relationship between the elongation and the average thickness of the Invar alloy layer.

4.3.4 多層試験片の破断面の観察

多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の変形の支配因子と破壊形態を明らかにするために、3 層から 11 層までの積層数をもつ試験片について破断面観察を行った。図 4-12 は、積層数が 3 層から 11 層までの試験片を引張試験した後の破断面の SEM 像である。積層数の異なる 5 種類の多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片は、破断面近傍でわずかにネッキングを伴い、断面減少が生じた。また、低倍率での観察結果において、3 層積層材や 5 層積層材の積層界面において破壊は生じていなかったが、わずかにステップが観察される場合はあった。これは、インバー合金層と非インバー合金層の界面において変形の不連続が生じたことを意味するものと考えられる。また、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の破壊は、試験片の表面におけるき裂の発生、または、試験片内部に存在するボイドを起点に発生するものと考えられる。

高倍率の SEM 像から、これら多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の破断面は、いずれもディンプルの形成を伴う延性破壊の様相を呈した。形成されたディンプルの直径は約 100 nm~660 nm の範囲に分布した。これらのディンプルのサイズは引張試験前の XRD パターンから得られたナノ結晶試験片の平均結晶粒径に比べ大きかった。このような粗大化したディンプルの形成については、これまでに報告されているナノ結晶金属および合金の破断面の形態と同様であった[34]。これは、変形に伴うディンプル同士の結合によること等が原因かもしれない。

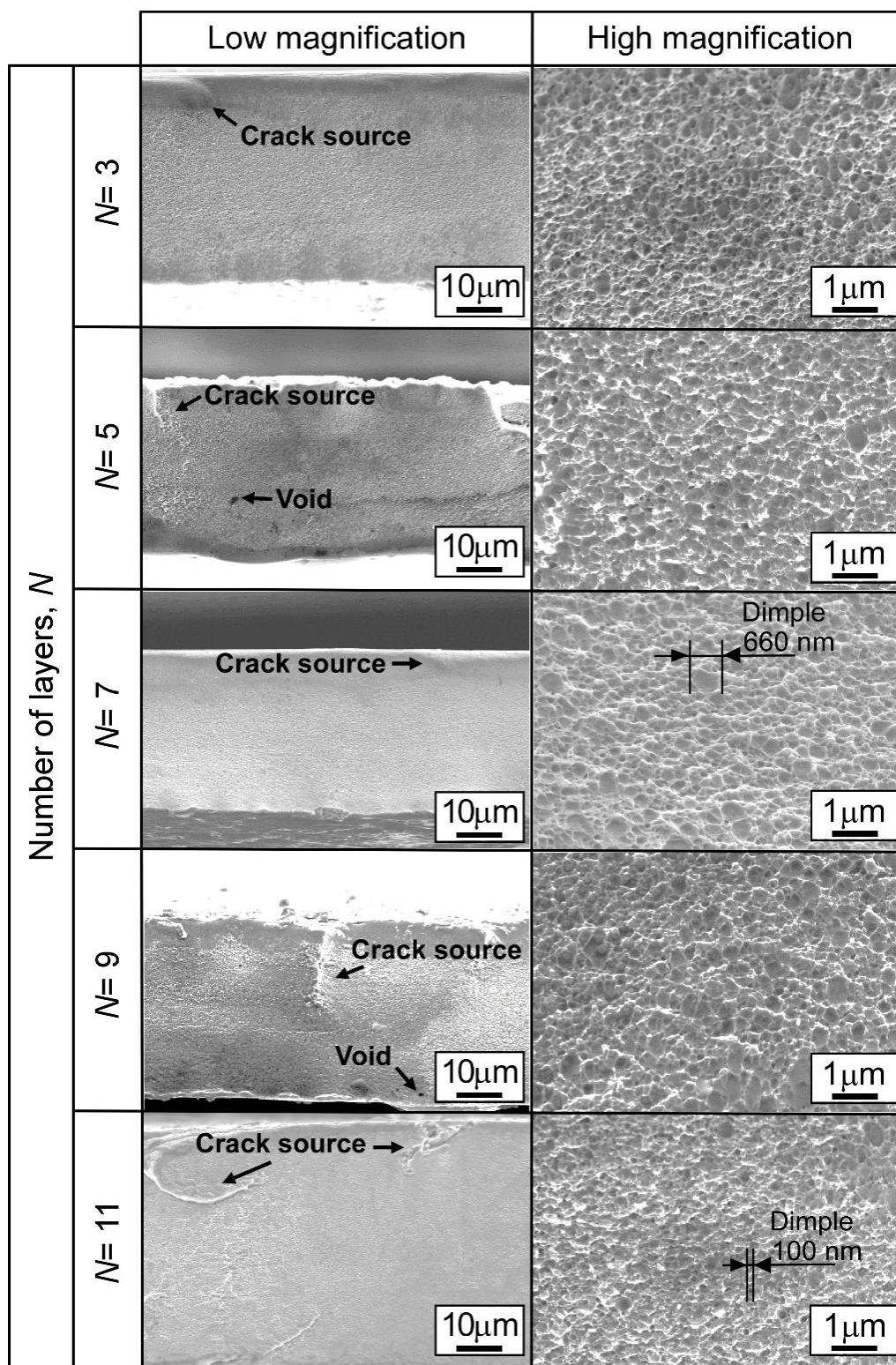


Fig. 4-12 SEM micrographs of the fracture surface of the specimens with different number of layers.

4.4 結言

本章では、ナノ結晶 Fe-Ni 合金の高強度化・高延性化に対する多層化の有効性を明らかにすることを目的として、試験片厚さを一定として個々の層厚を変化させた多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の硬さおよび引張特性を評価した。得られた主要な結果は、以下の通りである。

- (1) 積層数が 3 層から 11 層の範囲では、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の硬さは個々の層の厚さに対して、ホール・ペッチタイプの依存性を示した。すなわち、個々の層厚が薄くなるほど、硬さは増加した。
- (2) インバー合金層一層あたりの厚さが 3.2~11.0 μm の範囲では、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の最大引張強さは、インバー合金層の層厚が減少するにつれて増加した。インバー合金層の厚さがさらに 2.6 μm 未満にまで減少すると、引張強度は減少した。
- (3) インバー合金層一層あたりの厚さが 3.2~11.0 μm の範囲では、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の伸びはほぼ一定であったが、インバー合金層の層厚が約 4 μm 以下にまで減少に伴い減少した。インバー合金層の厚さがさらに減少し 2.6~1.5 μm の範囲になると、伸びは増加した。
- (4) インバー合金層 1 層あたりの厚さが 1.5 μm (25 層積層) の多層試験片において、約 2GPa の高い引張強度と約 15% の高い伸びが得られた。

第5章 電析多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構の解明と

高強度・高延性材料開発のための異相界面設計・制御

5.1 緒言

第4章において、化学組成の異なる2種類の電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金、すなわち、非インバー合金とインバー合金を交互に積層した多層化によってナノ結晶材料のさらなる高強度化と延性向上が可能であることが示された。非インバー合金層とインバー合金層の間の異相界面により材料の変形が拘束されることによって強化が生じるものと考えられるが、強化機構をより深く理解することが、多層化によるナノ結晶材料の高強度化・高延性化の指導原理の確立にとって不可欠である。そこで本章では、異相界面近傍での局所的な力学特性の変化、化学組成の分布および結晶構造の変化を定量的に明らかにすることによって、電析ナノ結晶 Fe-Ni 合金の多層化による強化機構の解明を目指す。

さらに、得られた知見に基づいて、電析ナノ結晶材料の高強度化と高延性化を両立するための異相界面設計制御の新しい指導原理を示す。

5.2 実験方法

5.2.1 異相界面近傍の力学特性評価および化学組成分析のための多層試験片の作製

ナノ結晶粒組織をもつインバー合金と非インバー合金からなる多層試験片は、第 2 章で確立された方法により作製された。ここでは、非インバー合金層／インバー合金層／非インバー合金層の順に 3 層まで積層させた試験片を得た。試験片断面の硬さ分布を評価するため、各層の厚さを約 12 μm まで増加させた。試験片断面を粒度#1000～#2000 までのエメリー紙による研磨、粒子径 0.5 μm のアルミナ粒子を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。バフ研磨後に積層断面を見やすくなるため、エタノールと硝酸を 50:1 に混合したナイトール液により僅かにエッチングを行った。

5.2.2 多層試験片断面の硬さ分布測定

多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の断面の硬さ分布は、マイクロビッカース硬さ計（（明石製作所製（現：ミットヨ製）：MVK - G1）を用いて測定した。押し込み荷重を 0.098 N、押し込み時間を 15 s として、試験片断面の異相界面近傍の硬さを、非インバー合金層からインバー合金層、次の非インバー合金層にという順に測定し、硬さ分布を評価した。測定に際して、ビッカース圧子の対角線方向が異相界面と平行になるようにし、隣接する圧子間の距離は、圧痕の大きさの 5 倍以上取った。

5.2.3 X線回折法を用いた多層合金試験片の微細組織の評価

単層および多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の微細組織評価は、X線に Cu-K α を用いた X線回折装置 (Rigaku, Rint-2000) を用いて行った。管電圧を 40 kV、管電流を 100 mA とし、ステップ 0.02 $^\circ$ 、計数時間を 0.6s として測定した。得られた XRD パターンから、試験片の相の同定、またシェラーの式から平均結晶粒径を評価した。

予め撮影した断面の偏光顕微鏡写真を基にして、試験片を表面から目的の深さまで研磨し、その位置で表面方向から XRD 測定をすることにより多層試験片を構成する層構造を評価した。その基礎データとして、粒子径 0.5 μm のアルミナスラリーを用いてバフ研磨した時の試験片の厚さと摩耗時間の関係を図 5-1 に示す。バフ研磨には軟質のポリシングクロスを使用し、バフ研磨機の回転数を 100rpm として行った。また、試験片のみかけの接触面積は 51.15mm 2 であった。図 5-1 は、試験片表面から非インバー合金層/インバー合金層/非インバー合金層の順に積層された 3 層積層試験片に対する摩擦時間と試験片厚さの関係と調べた結果である。非インバー合金層の厚さ h_{non} は、研磨時間 t に対して、 $h_{non} = -0.036t$ [μm] で変化するのに対し、インバー合金層の厚さ h_I は、 $h_I = -0.029t$ [μm] で変化した。したがって、インバー合金層は非インバー合金層に比べ、耐摩耗性が高いことがわかる。この結果を基に、目的の深さまでの研磨を行った。

5.2.4 FE-SEM/EDS による Fe および Ni 含有量の分析

多層試験片の Fe および Ni 含有量は電界放出型走査電子顕微鏡(Field emission gun-scanning electron microscope, FEG-SEM), (Hitachi, SU-5000 型)に組み組んだ EDAX 社製エネルギー分散型 X線分光法(Energy dispersion X-ray spectroscopy, EDS)により評価した。

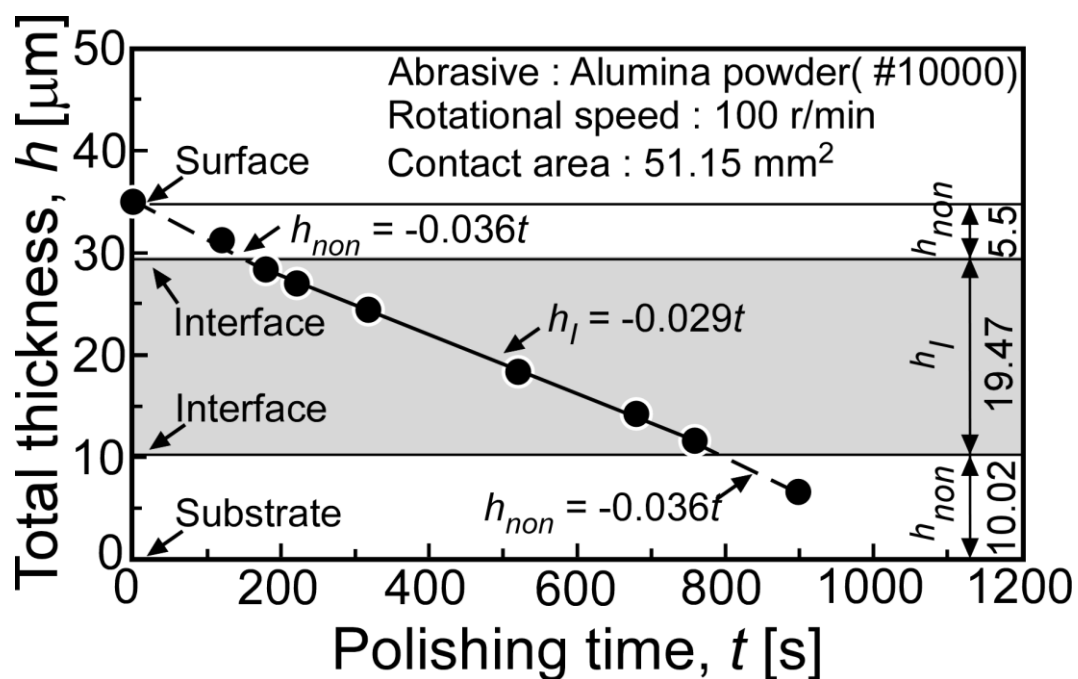


Fig. 5-1 Relationship between the specimen thickness and the polishing time.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の断面の硬さ分布

図 5-2 は、非インバー合金層とインバー合金層の界面近傍のビッカース硬さの変化を調べた結果である。図 5-2(a)において、左右の薄く見える層は非インバー合金層、中央の濃く見える層はインバー合金層である。ビッカース圧痕の大きさは、インバー合金層において、非インバー合金層に比べ小さくなっていることがわかる。すなわち、インバー合金層は、非インバー合金層に比べ硬いことがわかる。この異相界面近傍における硬さの分布を図 5-2(b)に示す。ナノ結晶組織を有する非インバー合金層の硬さは、約 HV480 と高い値を示したが、インバー合金層との界面に近づくにつれ徐々に増加した。すなわち、非インバー合金層とインバー合金層の界面近傍では、局所的な強化が認められた。Misra ら[58-60]は Cu/Nb 多層膜の一層あたりの厚さが 100nm 以上の場合に、剛性率が低い層から優先的に転位が発生すること、それらの転位が異相界面に堆積することにより、多層膜の硬さと一層あたりの厚さの間に Hall-Petch の関係が成立することを報告している。彼らの研究は、表面からの硬さ測定であるが、その結果は本研究の結果をサポートするものと考えられる。さらに、これまでに、数十 nm オーダー (Hall-Petch 則から外れる範囲) の平均結晶粒径をもつナノ結晶金属材料の変形が、極めて高い粒界密度による粒界すべり、粒界や粒界三重線に沿った拡散クリープなどによること[97-98]が示唆されている。また、多数の結晶粒のせん断帯に沿った協調的変形によることが指摘されている[97]が、多層化した合金では、結晶構造の異なる 2 つの層間の異相界面の存在により塑性変形が拘束され、界面近傍で局所的に硬化が生じる可能性は高い。

また、図 5-2(b)の結果では、インバー合金層の中央部付近で硬さが最大値を示した。インバー合金単層の試験片の硬さが約 HV460 であったの対し、多層化し

第 5 章

た試験片のインバー合金層の中央部の硬さは約 HV630 であり、約 1.4 倍にまで硬化した。これは図 5-2(b)のように、インバー合金層の厚さが約 12.0 μm であるのに対し、圧痕の大きさ約 5.3 μm と大きいことから、インバー合金層における塑性変形は、左右の異相界面により拘束を受けるものと考えられ、その結果として硬さが増加したものと考えられる。したがって、本研究における強度の増加は、異相界面によって強度が増加したインバー層が強化層になることも原因の 1 つとなる可能性もある。

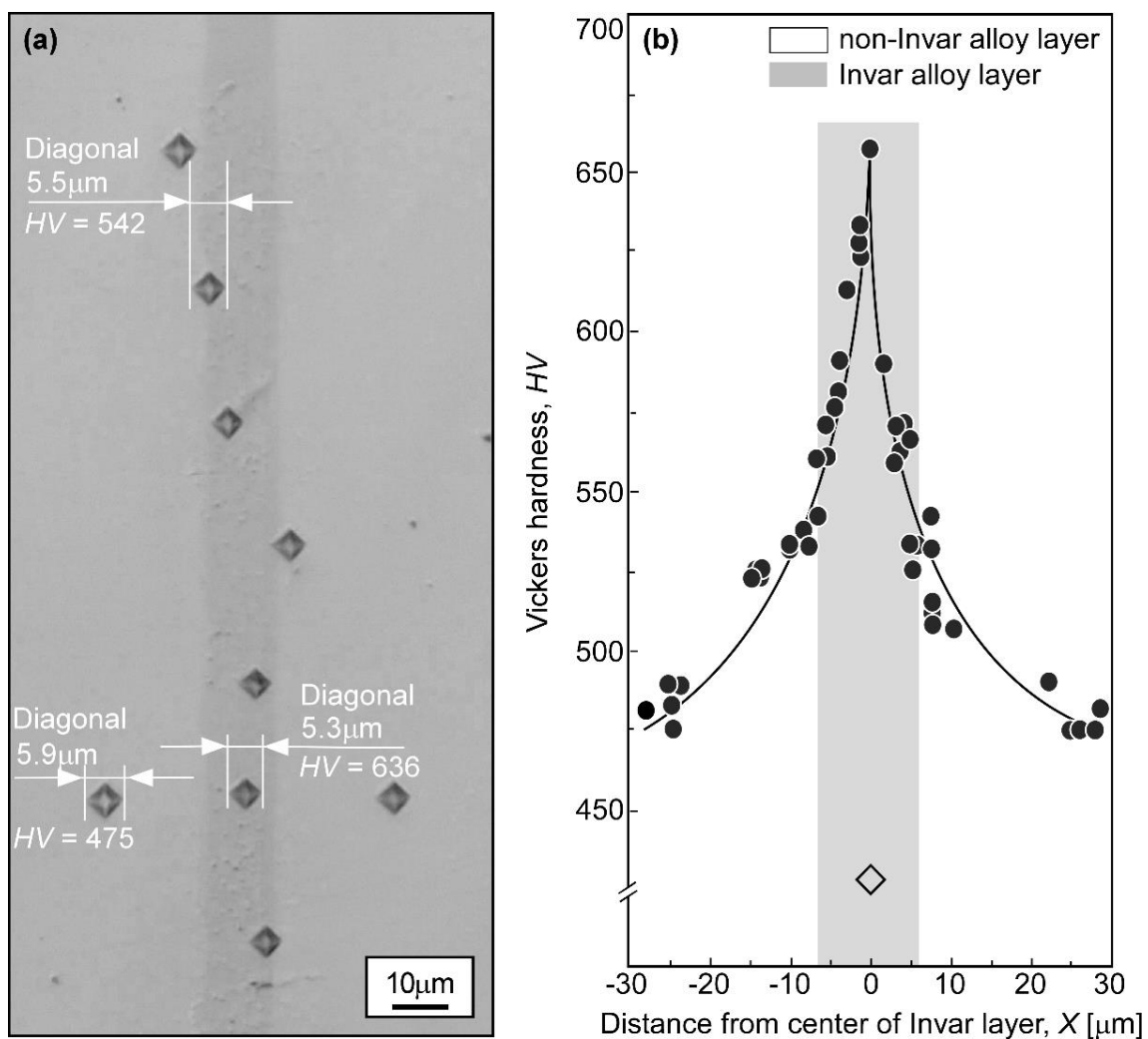


Fig. 5-2 (a) Optical micrograph of the surface of multilayered specimen subjected to micro-indentation tests and (b) the Vickers hardness-distance profile near interfaces between invar and non-invar alloy layers.

5.3.2 異相界面近傍における化学組成と結晶構造の変化

前節で多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の引張強さの増加は、結晶構造の異なるインバー合金層と非インバー合金層との積層界面の存在により塑性変形が拘束される界面近傍からインバー合金層の間での強化により生じる可能性があることが示唆された。多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金膜の界面の近傍における局所的力学特性を理解するため、ナノ結晶 Fe-Ni 合金膜の界面近傍の化学組成および結晶構造の変化について詳細に調べた。

図 5-3 は、FEG-SEM / EDS 分析によって得られた非インバー合金層とインバー合金層で構成された試験片における Fe と Ni の元素マッピングと線分析の結果を示している。図 5-3(a)では、Ni 原子と Fe 原子の濃度がそれぞれ緑と赤のコントラストで示されている。緑と赤のコントラストから、異相界面の位置付近で Ni と Fe の含有量が不連続に変化していることがわかった。各層の化学組成には細かい増減はあるものの、ほぼ一定であることが図 5-3(b)からわかる。さらに、非インバー合金層とインバー合金層の間の異相界面に化学組成勾配があることが見出された。

図 5-3(c)は、図 5-3(b)の異相界面近傍を拡大して示した結果である。図 5-3(c)に示すように、化学組成勾配のある領域は、インバー合金層内で厚さ $2\mu\text{m}$ にわたって分布していた。電流密度がインバー合金の電析条件の $2.0\text{mA}/\text{mm}^2$ まで低下しても、第2層の化学組成は、第1層の非インバー合金層の影響を受け、インバー合金層の化学組成にすぐには変化しないことがわかった。異相界面近傍の化学組成勾配を伴う相の形成は、Kurmanaeva らによって報告された、結晶粒径 500 nm の微細結晶粒構造と結晶粒径が 16 nm のナノ結晶構造からなる多層 Fe-Ni 合金に対しても報告されている[79-80]。これらの電析多層合金膜の界面近傍の化学組成の変化のメカニズムはまだ不明であり、直前に積層させた層の結晶

構造の違い、または、使用した電析装置の応答特性が原因であると考えられる。一方、Torabinejad ら[99-100]は、パルスめっき法で作製した Ni-Fe 系合金の多層膜では、層間拡散層存在の原因から、低デューティサイクル層と高デューティサイクル層での化学組成に違いがあることを報告している。本研究におけるナノ結晶多層 Fe-Ni 合金試験片では、同様の化学組成勾配層の形成の傾向が観察された。

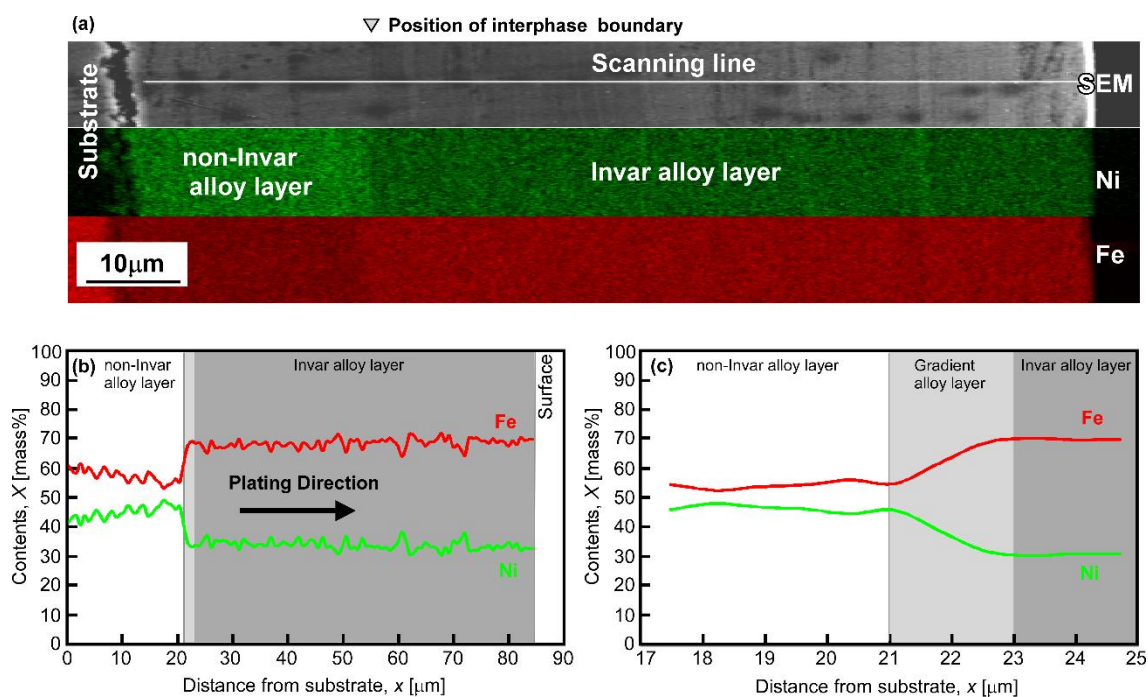


Fig. 5-3 Image of the (a) element mapping and (b), (c) line analysis for the specimen composed of the non-Invar and Invar alloy layers obtained by the field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) / energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurement.

図 5-4(a)は、非インバー合金層、インバー合金層の順に電析した 2 層の Fe-Ni 合金試験片の断面の偏光顕微鏡写真を示している。図 5-4(b)および(c)は、図 5-4(a)に示した位置(i)~(iv)について、それぞれ $40^\circ \sim 50^\circ$ および $78^\circ \sim 88^\circ$ の 2θ の範囲の XRD パターンを示している。位置(i)~(iv)の XRD プロファイルは、試験片表面から各位置まで図 5-1 の結果を踏まえて研磨することによって得られた表面の測定により得られた。図 5-4(c)の XRD パターンの強度は、図 5-4(b)の 2 倍に拡大してある。位置(i)の XRD パターンは、単層の非インバー合金と同じように、Fe-Ni (111) または Ni (111) のピークを示した。異相界面に近い非インバー合金層内の位置(ii)は、Fe-Ni (111) または Ni (111) とわずかな Fe (110) のピークが現れた。図 5-4(b)および(c)に示すように、異相界面に近いインバー合金層の位置(iii)における XRD パターンは、Fe-Ni (111) または Ni (111)、Fe (110) および Fe (211) のピークを示した。しかし、位置 (iii) で発生した Fe (110) ピークは位置 (iv) よりも弱くなった。これに対して、位置 (iii) での Fe-Ni (111) または Ni (111) ピークは、位置 (iv) のこれらのピークよりも高くなった。

表 5-1 は、非インバー合金層、インバー合金層の順に電析した 2 層の Fe-Ni 合金試験片の界面近傍 4 箇所の表面の配向指数をまとめた結果である。位置(i)および(ii)では、Ni(111)ピークの配向指数が $X_{111} = 1.456$ および $X_{111} = 1.442$ となり、ランダムな方位分布をもつ Ni の標準粉末試料と比べてわずかに高くなった。

(111) に表面方位が強く配向していることがわかった。一方、位置(iii)および(iv)では、Fe(110)ピークと配向指数が $X_{110} = 1.152$ および $X_{110} = 1.098$ となり標準粉末試料のランダム方位分布と比べてわずかに高くなった。(110)ピークに配向していることがわかった。各層の配向指数は単層の試験片と同様の傾向にあることが確認され、多層化の影響は小さいことが示された。

EDS による線分析と XRD 測定の結果から、異相界面近傍で非インバー合金相

からインバー合金相へと連続的に Ni 含有量と相構造が変化し、幅が約 2 μm の傾斜合金層が形成されることが明らかになった。

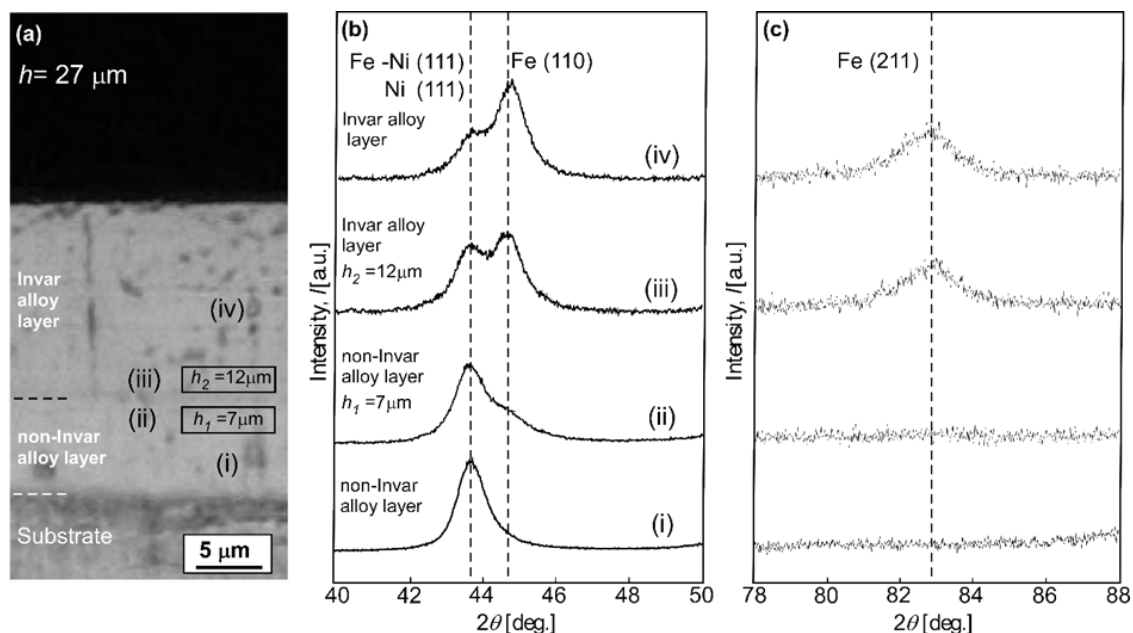


Fig.5-4 (a) Optical micrograph of the cross section of the Fe–Ni alloy specimen composed of the non-Invar and Invar alloy layers. (b), (c) XRD patterns in the range of 2θ from 40° to 50° and 78° to 88°, respectively, for positions (i)–(iv) shown in the optical micrograph.

Table 5-1 Orientation indexes of the specimens electrodeposited at different current density

Location	Orientation indexes		
	Ni(111)	Ni(200)	Ni(311)
i	1.456	0.183	0.167
ii	1.442	0.185	0.254
	Fe(110)	Fe(200)	Fe(211)
iii	1.152	0.614	0.453
iv	1.098	0.519	0.776

5.3.3 多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構

本節では、前節で得られた結果に基づいて、多層化によるナノ結晶 Fe-Ni 合金の高強度化と高延性発現のメカニズムについて考察する。

図 5-5 は、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の変形と強化機構について模式的に示したものである。多くの研究グループによって報告されているように[30-32]、本研究で作製した多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試料では、各層の平均粒径が 30 nm 以下であるため、変形機構として、粒界すべりや結晶回転などの可能性が考えられる。この図の赤色の線は、偏光顕微鏡で確認できる異相界面の位置を示している。本研究では、これらの目に見える境界を異相界面 A として記述する。一方、青色の線は、電析条件から予測されるインバー合金層と非インバー合金層の位置を示しており、異相界面 B として示している。異相界面近傍の硬さ分布測定および XRD 回折測定により、化学組成が傾斜した合金層（以下、傾斜合金層と記す）がインバー合金層内に形成されていることが明らかになった。インバー合金層内における傾斜合金層の形成は、先に形成された下地となる非インバー合金層の影響を受けたものと考えられる。さらに、傾斜合金層は、インバー合金層の化学組成および構造の影響により、次に積層された非インバー合金層内にも形成された。このため、図 5-5(a)に模式的に示すように、先の電析層の化学組成や結晶構造の影響を受けることによって、目に見える異相界面の位置が電析条件から予測される位置からずれたものと考えられる。

図 5-5(a)に模式的に示したように、非インバー合金層の内部と比較して、赤い線で示された目に見える異相界面付近で硬さが増加した（図 5-2）。次に、約 2 μ m の幅にわたる傾斜合金層内において、硬さは連続的に増加した。異相界面からのインバー合金層内の硬さ分布は、傾斜合金層での化学組成および結晶構造の変化により、非インバー合金層/傾斜合金層および傾斜合金層/インバー合金層の境界での変形の拘束によって引き起こされたものと考えられる。非インバー合金

層/傾斜合金層および傾斜合金層/インバー合金層の異相界面における各層の変形の拘束は、多層化によるナノ結晶 Fe-Ni 合金のさらなる強化に寄与するものと考えられる。図 5-4 に示されたように、傾斜合金層とインバー合金層の間で結晶構造の変化が生じるため、傾斜合金層とインバー合金層の境界付近における変形の拘束の度合いは、非インバー合金層と傾斜合金層の境界付近よりも大きいと考えられる。この強化モデルは、図 5-2 で示した非インバー合金層とインバー合金層の間の相間境界付近の硬度分布測定の結果によって十分に裏付けられている。したがって、インバー合金層の厚さが 3~11 μm の範囲で発生した強度の増加は、変形の拘束がより強く起こる傾斜合金層/インバー合金層の境界の密度の増加によって引き起こされたと考えられる。インバー合金層の平均厚さが 3 μm 以下にまで減少した場合、傾斜合金層の形成により、インバー合金層を形成するのに十分な層厚が不足した状態になる。試験片は最終的に非インバー合金層と傾斜合金層で構成される多層構造に変化するものと考えられる。したがって、インバー合金層の平均厚さが 3 μm 以下の範囲において、多層合金試験片の強度は、強化層の密度の減少によって低下したのと考えられる。

一方、異相界面近傍での変形の拘束は、応力集中とそれに続く破壊の発生に帰着する可能性がある。変形の拘束の程度（赤い円、図 5-5(b)）は、応力集中の大きさとして言い換えることができる。傾斜合金層とインバー合金層の境界付近で結晶構造の変化が起こったため、これらの間の異相界面近傍の応力集中は、非インバー合金層と傾斜合金層の界面付近の応力集中よりも大きくなるはずである。インバー合金層の厚さが 3.2 μm を超える試験片では、インバー合金層の厚さが減少するにつれて、より大きな応力集中を受ける異相界面の数が増加したため、試験片の伸びは減少したのと考えられる。さらに、インバー合金層の厚さが 2.6 μm 以下の試験片では、伸びが増加した。インバー合金層内に形成され

た傾斜合金層の厚さは約 $2.0\mu\text{m}$ であった。そのため、インバー合金層の厚さが $2.6\mu\text{m}$ 以下の試験片では完全なインバー合金層の形成が困難であったはずである。したがって、傾斜合金層とインバー合金層の間の境界での応力集中は低くなったものと考えられる。その結果、インバー合金層の厚さが $2.6\mu\text{m}$ 以下の試験片は、最大 15% に達する大きな伸びを示した。図 5-6 は、このようなインバー合金層の厚さに基づく伸びの変化を模式的に示している。

本研究により、非インバー合金層と化学組成や結晶構造が変化した傾斜合金層の 2 種類の層を多層化することにより、 2GPa に近い高強度と 15% の伸びを実現したナノ結晶 Fe-Ni 合金が得られることが示された。

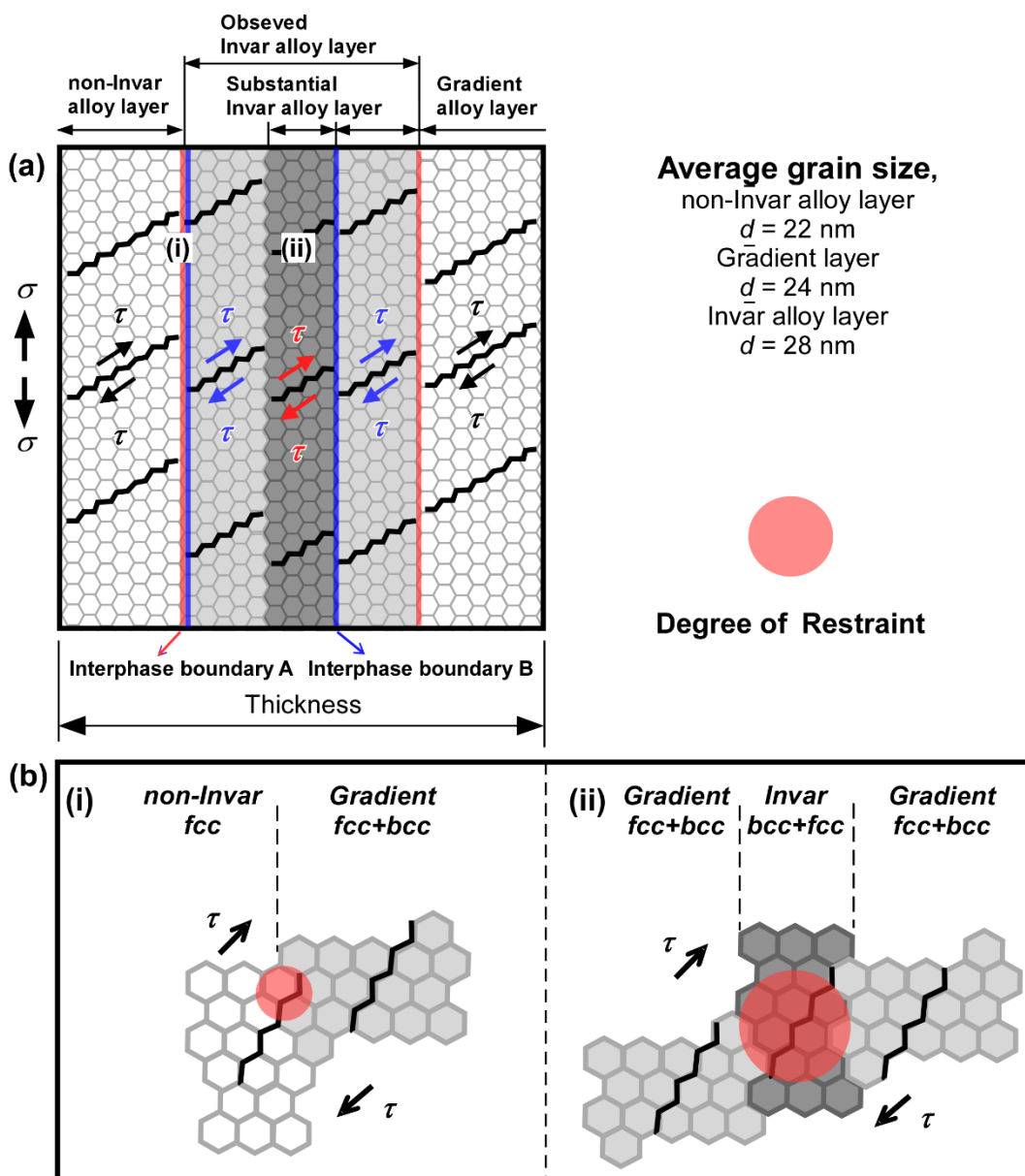


Fig. 5-5 Schematic illustrations of (a) the arrangement of the multilayered structure and the restraint of deformation in each layer, and (b) restraint of deformation under different regimes.

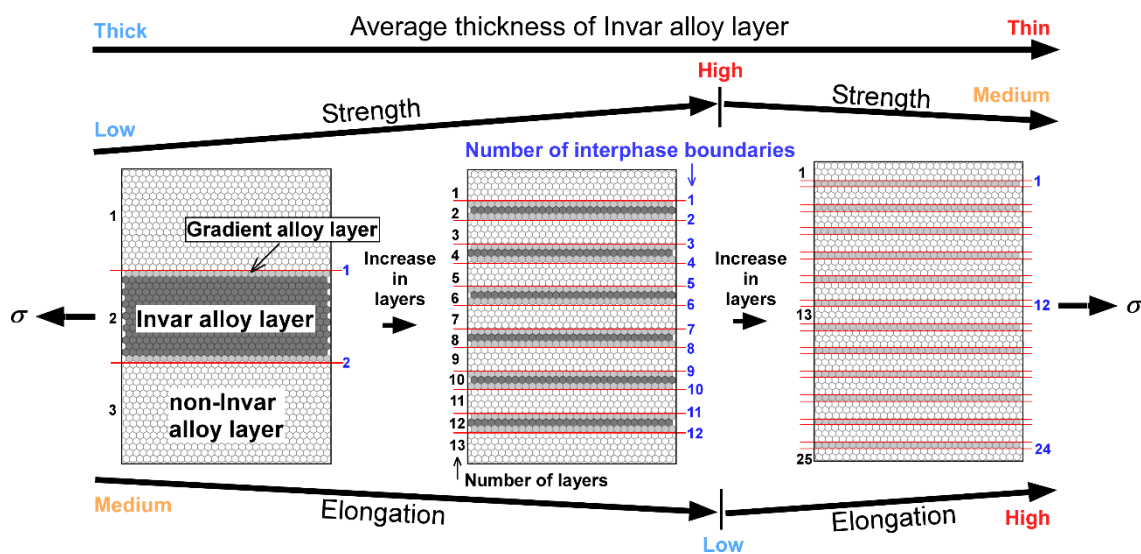


Fig. 5-6 Schematic illustration of the possible mechanism of strengthening and improvement of elongation of the electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloy by multilayering.

5.4 結言

本章では、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構を、異相界面近傍での局所力学特性の変化、化学組成分布および結晶構造の変化の詳細な評価結果に基づいて議論した。得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 非インバー合金層からインバー合金層に向かって硬さ分布を測定した結果、両層の異相界面近傍から硬さ増加が生じ、インバー合金層内で最も高い値（約 HV650）を示した。さらにインバー合金層から非インバー合金層に向かって硬さは低下した。
- (2) 非インバー合金層とインバー合金層の間の異相界面からインバー層内に幅が約 2 μm のニッケル含有量の傾斜層が形成されていることがわかった。
- (3) 上記の傾斜合金層内では、異相界面近傍に非インバー合金相と同様の面心立方格子構造を主たる相とする組織が形成され、ニッケル含有量の低下に伴いインバー合金相に近い体心立方格子構造を主とする組織へと変化することがわかった。
- (4) 本章で実験的に得られた知見に基づき、多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金の強化機構を議論した。また、これに基づいて、本合金の高強度化・高延性化のための指導原理が示された。

第 6 章 結論

本研究は、電析ナノ結晶鉄－ニッケル合金に対し、結晶粒の微細化による Hall-Petch 則に従った材料強化の限界を超えたさらなる高強度化と、ナノ結晶材料の最大の課題である高延性化を両立する材料設計制御の新しい指導原理を確立することを目的として行われた。ナノ結晶化と同様に電析材料の強化方法として知られる多層構造化を組み合わせることにより、本材料の高強度化と高延性化の可能性を実験的に調べた。第 2 章では、単一の電析浴を用いた鉄－ニッケル合金のナノ結晶化と化学組成制御方法について検討を行った。第 3 章では、低い線膨張係数を示すインバー合金組成とインバー合金組成より高いニッケル含有量をもった 2 種類のナノ結晶鉄－ニッケル合金を交互に積層させた多層ナノ結晶合金の多層構造制御方法を検討した。第 4 章では、電析ナノ結晶鉄－ニッケル合金の引張特性に及ぼす多層化の影響を、特にインバー合金層の積層厚さに注目して調べた。第 5 章では、電析ナノ結晶鉄－ニッケル合金の多層化による強化機構および低延性の原因を、非インバー合金層とインバー合金層間の異相界面近傍での、局所的な力学特性の変化、化学組成の分布および結晶構造の変化の評価結果に基づいて議論した。さらに、高強度化と高延性化を両立するための多層構造の設計・制御方法について議論した。

第 2 章から第 5 章において得られた知見から導き出された結論と今後の課題および展望を以下にまとめる。

第 2 章では、スルファミン酸ニッケルと塩化鉄を基本組成とした単一の電析浴から鉄－ニッケル合金のナノ結晶組織化と化学組成制御の方法を確立するために、電流密度を系統的に変化させ、鉄－ニッケル合金試料中のニッケルの含有量および結晶構造の変化を明らかにした。ニッケル含有量は、電流密度の増加と

ともに増加すること示し、電流密度 2.0 mA/mm^2 と 3.0 mA/mm^2 条件の間に電析層が大きく変化する閾値があることを明らかにした。電流密度を 2.0 mA/mm^2 としたときに得られるニッケルの含有量が 34 mass\% の試料では体心立方格子構造をもつ鉄（固溶体）が主要な構成相となること、電流密度を 3.0 mA/mm^2 としたときに得られるニッケルの含有量が約 46 mass\% の試料では面心立方格子構造をもつニッケル（固溶体）を主要な構成相とする組織に変化することを明らかにした。また、本研究において調べた電流密度 1.6 mA/mm^2 から 3.0 mA/mm^2 までの範囲では、平均結晶粒径は 42 nm から 18 nm であり、いずれの条件でもナノ結晶組織が得られ、電流密度の増加に伴い結晶粒径も微細化することを明らかにした。これは、ニッケル含有量が約 30% から 50% の合金組成となったことにより、電析した鉄相とニッケル相が相互に結晶化の核生成サイトとして働き、結晶化が促進され、ナノ結晶粒組織が得られたものと考えられる。以上により、単一の電析浴から、ナノ結晶鉄-ニッケル合金の化学組成制御のための電析プロセスを確立できた。また、直流めっき法では、鉄またはニッケルのみで構成される単層のナノ結晶材料を得ることは困難であると考えられ、パルスめっき法など他の電析方法の応用の検討が必要である。

第3章では、第2章で得られたニッケルを 46 mass\% 含有した合金（非インバー合金）およびニッケルを 34 mass\% 含有した合金（インバー合金）を交互に積層させた時の、各層の成膜速度を定量的に調べ、非インバー合金層とインバー合金層の成膜速度は、それぞれ約 $0.15 \text{ }\mu\text{m/s}$ および約 $0.10 \text{ }\mu\text{m/s}$ であることを明らかにした。これらの結果に基づき、試料厚さを一定の $55 \text{ }\mu\text{m}$ とし、積層数を3層から33層まで変化させたナノ結晶鉄-ニッケル合金試料を作製した。この時、インバー合金層1層あたりの厚さは、3層積層材の $11.1 \text{ }\mu\text{m}$ から33層積層材の $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ まで大きく変化した。非インバー合金層とインバー合金層の成膜速度に関す

る基礎的知見に基づき、多層構造を高精度に制御できることを検証できた。

第4章では、電析ナノ結晶鉄-ニッケル合金の引張特性に及ぼす多層化の有効性を明らかにした。個々のインバー合金層の厚さが3.2~11.1 μm の範囲では、多層合金試験片の最大引張強さは、インバー合金層の層厚が減少するにつれて増加し、最大で2.42 GPaに達することを示した。これは、同じナノ結晶組織をもつ単層のインバー合金および非インバー合金の約1.6倍に相当する。さらに、インバー合金層の厚さが2.6 μm 以下にまで減少すると最大引張強さは減少したが、インバー合金層の厚さが2.6~1.5 μm の範囲において伸びは大きく増加した。個々のインバー合金層の厚さが1.5 μm の多層ナノ結晶鉄-ニッケル試験片において、約2 GPaの高い引張強さと約15%の高い伸びが得られた。本章の結果より、多層化により、ナノ結晶材料のさらなる高強度化、および高延性化が可能であることを明らかにできた。今後、厚さが100 μm を越えるようなバルクナノ結晶試料までの引張特性を評価し、試験片のサイズ効果の検証が必要であろう。

第5章では、多層ナノ結晶鉄-ニッケル合金における強化機構および破壊機構を解明するため、非インバー合金層とインバー合金層との異相界面近傍での局所的な力学特性の変化、化学組成の分布および層構造の変化を明らかにした。特に、先に積層された層の影響を受け、次に積層される層内には約2 μm の幅にわたって、合金組成および層構造が連続的に遷移する傾斜合金層が形成されることを明らかにした。これらの傾斜合金層の形成に伴い、各層の変形が拘束されることにより、材料の強化が生じるものと結論付けた。さらに、インバー合金層の層厚が薄くなる場合、変形の拘束に伴う応力集中の度合いも小さくなることから、延性が向上したものと考えた。

以上の結果から、多層ナノ結晶鉄-ニッケル合金の高強度化と高延性化は、多層構造の設計・制御を土台として実現できるものと結論付けられた。本研究によ

第6章

り得られた成果は、電析ナノ結晶金属材料の高強度、高延性および多機能化に対する指導原理として、MEMS 用構造材料をはじめとした材料開発への幅広い展開が期待できるものである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、足利大学工学部創生工学科の小林重昭教授には、指導教員・主査として懇切丁寧なご指導を賜りました。また、多くの貴重な御教示と御助言を賜りましたことに心より深く感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、副査として貴重な御教示、御助言を賜りました足利大学学長荘司和男教授、足利大学工学部創生工学科の安藤康高教授ならびに中條祐一教授に深く感謝申し上げます。

足利大学工学部創生工学科の櫻井康雄教授には中間審査において貴重な御助言をいただきましたこと感謝申し上げます。

足利大学工学部創生工学科の安藤康高教授には、試験片の微細組織評価において、X線装置の使用に関して多大なるご支援を頂きました。厚く御礼申しあげます。熊本大学大学院先端科学研究部の連川貞弘教授および同研究室の大学院生諸氏には、試験片の化学組成分析および微細組織評価にあたり多大なるご支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。情報・生産工学セミナーを通じて、新潟大学工学部の佐々木朋裕教授には材料表面・薄膜研究に対する多くの示唆に富んだご助言を頂きました。感謝申し上げます。

足利大学の三田一也教務職員には、治具の加工など工作機械の使用にあたり貴重な技術的御指導をいただきました。心より、御礼申し上げます。

本研究を行った3年間の研究生活において、大学生活を共にした足利大学工学部創生工学科小林研究室に所属する大学院生ならびに学部生諸氏には、多くの御援助と刺激を頂きました。ここに、改めて御礼申し上げます。

最後に、生活面、精神面で支援していただいた家族に対して心より感謝し、謝辞といたします。

参考文献

- [1] M. Baghbanan, U. Erb, G. Palumbo, *Physica Status Solidi A*, 203, pp. 1259-1264, 2006.
- [2] S.M. Spearing, *Acta Materialia*, 48, pp.179-196, 2000.
- [3] T. Nagoshi, T.F.M. Chang, S. Tatsuo and M. Sone, *Microelectronic Engineering*, 110, pp. 270-273, 2013.
- [4] 藤田 博之, *生産研究*, 49, pp.599-603, 1997.
- [5] 内海 裕一, *日本放射光学会*, 18, pp.136-147, 2005.
- [6] R. Olson, 梅村 明, *実務表面技術*, 25, pp.468-471, 1978.
- [7] L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C.B. Alcock, *Journal of Phase Equilibria*, 12, pp.288–312, 1991.
- [8] H. Saito: *Physics and Applications of Invar Alloys*, edited by H. Saito et al., Maruzen, Tokyo, 1978.
- [9] 岸田 紀雄, 増本 健, *まてりあ*, 36, pp.1080-1085, 1997.
- [10] C.A. Ross, *Annual Review of Materials Science*, 24, pp.159–188, 1994.
- [11] H. Gleiter: *Proc. 2nd Riso Int. Symp. Metallurgy and Materials Science*, edited by N. Hansen, T. Leffers, H. Lilholt, Risoe National Laboratory, Denmark, pp.15-21, 1981.
- [12] A. Lakhtakia, R. Messier: *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology And Optics*, SPIE, Bellingham, 2005.
- [13] J.S.C. Jang, C.C. Koch, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, pp.1599-1604, 1990.
- [14] 山崎 徹, *表面技術*, 55, pp.226-231, 2011.
- [15] W.P. Pratt, S.F. Lee, J.M. Slaughter, R. Laloe, P.A Schroeder and J. Bass, *Physical Review Letters*, 66, pp.3060-3063, 1991.

- [16] S.S.P. Parkin, R. Bhadra, K.P. Roche, *Physical Review Letters*, 66, pp.2152-2155, 1991.
- [17] 福西 美香, 松本 太, 佐藤 祐一, *表面技術*, 62, pp.681-685, 2011.
- [18] D. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K. Aust and U. Erb, *Scripta Materialia*, 44, pp.493-499, 2001.
- [19] U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo: In *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications*, edited by C.C. Koch, William Andrew, New York, pp. 235-292, 2007.
- [20] C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb and G. Palumbo, *Nanostructured Materials*, 5, pp. 513-523, 1995.
- [21] H. Li, F. Ebrahimi, H. Choo and P.K. Liaw, *Journal of materials science*, 41, pp. 7636-7642, 2016.
- [22] T. Rupert, J. Trelewicz, C. Schuh, *Journal of Materials Research*, 27, pp. 1285-1294, 2012.
- [23] P.Q. Dai, C. Zhang , J.C. Wen, H.C. Rao and Q.T Wang, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, pp. 594-600, 2016.
- [24] S.J. Splinter, R. Rofagha, N.S. McIntyre and U. Erb, *Surface and Interface Analysis*, 24, pp.181–186, 1996.
- [25] S. Kobayashi, S. Tsurekawa, T. Watanabe, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7, pp. 1829-1849, 2016.
- [26] H. Gleiter. *Acta Materialia*. 48, pp.1-29, 2000.
- [27] E.O. Hall, *Proceedings of the Physical Society*, Section B, 64, pp.747-753, 1951.
- [28] N.J. Petch, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 173, pp.25-28, 1953.
- [29] 小林 重昭, *東北大学博士学位論文*, pp.165, 2000.
- [30] S. Jakob, D.T. Francesco D, J. Karsten W, *Nature*, 391, pp.561-563, 1998.

- [31] V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee and H. Gleiter, *Nature Materials*, 3, pp. 43-47, 2004.
- [32] G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, pp.2347-2350, 1990.
- [33] X.Y. Qin, S.H. Cheng, J.S. Lee, *Materials Science and Engineering A*, 363, pp.62-66, 2003.
- [34] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Progress in Materials Science*, 51, pp.427-556, 2006.
- [35] C.C. Koch, D.G. Morris, K. Lu, A Inoue, *MRS Bulletin*, 24, pp.54–58, 1999.
- [36] E. Ma, *Scripta Materialia*, 49, pp.663–668, 2003.
- [37] C.C. Koch, K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.L. Murty, *Advanced Engineering Materials*, 7, pp.787–794, 2005.
- [38] S. Kobayashi, Y. Kashikura, *Materials Science and Engineering A*, 358, pp.76–83, 2003.
- [39] M.Y. Gutkin, *Physics of the Solid State*, 47, pp.1662–1674, 2005.
- [40] A. Ball, M.M. Hutchison, *Metal Science Journal*, 3, pp.1–7, 1969.
- [41] K. Holm, J.D. Embury, G.R. Purdy, *Acta Metallurgica*, 25, pp.1191–1200, 1977.
- [42] 太田 定雄, *材料*, 23, 167–173, 1974.
- [43] T. Hanlon, Y.-N. Kwon, S. Suresh, *Scripta Materialia*, 49, pp.675-680, 2003.
- [44] T. Hanlon, E.D. Tabachnikova, S. Suresh, *International Journal of Fatigue*, 27 pp.1147-1158, 2005.
- [45] S. Kobayashi, A. Kamata, T. Watanabe, *Scripta Materialia*, 61, pp.1032-1035, 2009.
- [46] H.A. Padilla, B.L. Boyce, *Experimental Mechanics*, 50, pp.5-23, 2010.
- [47] P. Cavaliere, *International Journal of Fatigue*, 31, pp.1476-1489, 2009.

- [48] D.M. Tench, J.T. White, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, pp.3757-3758, 1991.
- [49] D. Simunovich, M. Schlesinger, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, pp.L10-L11, 1994.
- [50] Y. Kaneko, Y. Mizuta, Y. Nishijima and S. Hashimoto, *Journal of Material Science*, 40, pp.3231-3236, 2005.
- [51] K. Lu, *Acta Metallurgica Sinica*, 51, pp.1-10, 2015. (in Chinese)
- [52] Z. Cheng, HF. Zhou, QH. Lu, HJ. Gao and L. Lu, *Science*, 362, eaau1925, pp.1-8, 2018.
- [53] H. Hagiwara, Y. Kaneko, M. Uchida, *Materials Transactions*, 61, pp.801-804, 2020.
- [54] C.C. Koch, *Nanostructured materials: processing, properties and applications*, 2nd edn. *William Andrew*, New York, 2007.
- [55] M. Yang, Y. Pan, F. Yuan, Y. Zhu, X. Wu, *Materials Research Letters*, 4, pp.145–151, 2016.
- [56] P.M. Anderson, C. Li, *Nanostructured Materials*, 5, pp.349-362, 1995.
- [57] M.A. Phillips, B.M. Clemens, W.D. Nix, *Acta Materialia*, 51, pp.3157-3170, 2003.
- [58] J. Wang, A. Misra, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 15, pp.20-28, 2011.
- [59] A. Misra, H. Kung, J.D. Embury, *Scripta Materialia*, 50, pp.707-710, 2004.
- [60] A. Misra, J.P. Hirth, R.G. Hoagland, *Acta Materialia*, 53, pp.4817-4824, 2015.
- [61] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, M.H. Allahyarzadeh, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, pp.5494-5501, 2016.
- [62] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, M.H. Allahyarzadeh, *Wear* 380–381, pp.115–125, 2017.

- [63] 渡辺 徹、掛川 正幸, *表面科学*, 14, pp.565-569, 1993.
- [64] C.A. Ross, L.M. Goldman, F. Spaepen, *Journal of the Electrochemical Society*, 140, pp.91-98, 1993.
- [65] W. Blum, *Transactions of The American Electrochemical Society*, 40, pp.307-320, 1921.
- [66] Chemical Society of Japan, Kagaku-Binran Kiso-Hen, Maruzen, 1993. (ISBN 4-621-03870-2 C3043) (in Japanese)
- [67] A. Haseeb, B. Blanpain, G. Wouters, J.P. Celis, J.R. Roos, *Materials Science and Engineering: A*, 168, pp. 137–140, 1993.
- [68] M. Daly, J.L. McCrea, B.A. Bouwhuis, C.V. Singh, G.D. Hibbard, *Materials Science and Engineering: A*, 641, pp.305–314, 2015.
- [69] M. Daly, S Haldar, V.K. Rajendran, J. McCrea, G.D. Hibbard, C.V. Singh, *Materials Science and Engineering: A*, 138581, 2019.
- [70] E. Bredael, J.P. Celis, J.R. Roos, *Surface and Coatings Technology*, 58, pp.63–71, 1993.
- [71] P. Egberts, P. Brodersen, G.D. Hibbard, *Materials Science and Engineering: A*, 441, pp.336–341, 2006.
- [72] J.S. Koehler, *Physical Review B*, 2, pp.547-551, 1970.
- [73] E.R. Kreidler, P.M. Anderson, *MRS Proceedings*, 434, pp.159-170, 1996.
- [74] B. Shoykhet, M.A. Grinfeld, P.M. Hazzledine, *Acta Materialia*, 46, pp.3761-3766, 1998.
- [75] Y. Liu, D. Bufford, H. Wang, C. Sun and X. Zhang, *Acta Materialia*, 59, pp.1924-1933, 2011
- [76] R.I Rao, D.M. Dimiduk, T.A. Parthasarathy, M.D. Uchic and C. Woodward, *Acta*

Materialia, 61, pp.2500-2508, 2013.

[77] J.D. Embury, J.P. Hirth, *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, pp.2051-2056, 1994.

[78] S.I. Rao, P.M. Hazzledine, *Philosophical Magazine A*, 80, pp.2011-2040, 2000.

[79] L. Kurmanaeva, H. Bahmanpour, T. Holland, J. McCrea, J.H. Lee, J. Jian, H.Y. Wang, E.J. Lavernia and A.K Mukherjee, *Philosophical Magazine*, 94, pp.3549-3559, 2014.

[80] L. Kurmanaeva, J. McCrea, J. Jian, J. Fiebig, H. Wang, A.K. Mukherjee and E.J. Lavernia, *Materials and Design*, 90, pp.389-395, 2016.

[81] D.L. Grimmett, M. Schwartz¹, K. Nobe¹, *Journal of The Electrochemical Society*, 137, pp.3414-3418, 1990.

[82] D.L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe, *Journal of The Electrochemical Society*, 140, pp.973-978, 1993.

[83] B.D. Cullity: Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edn. Addison-Wesley Publishing Company, Boston, 1978.

[84] K.S. Willson, J.A. Rogers, *Technical proceedings of the American Electroplaters Society*, 51, pp.92-95, 1964.

[85] L.E. Murr: Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Publishing Company, MA, 1975.

[86] C.E. Guillaume, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 125, pp.235-258, 1897.

[87] C. Su, L. Zhao, L. Tian, B. Wen, M. Xiang, W. Bai and J. Guo, *Coatings*, 9, 56, 2019.

[88] Xie Shengtong, 足利大学卒業論文, 2019.

[89] U. Erb, *Nanostructured Materials*, 6, pp.533–538, 1995.

[90] I.A. Ovid'ko, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, *Progress in Materials Science*, 94, pp.462–540, 2018.

- [91] T.E. Buchheit, S.H. Goods, P.G. Kotula and P.F. Hlava, *Materials Science and Engineering A*, 432, pp.149-157, 2006.
- [92] F. Ebrahimi, Z. Ahmed, HQ. Li, *Materials and Manufacturing Processes*, 21, pp.687-693, 2006.
- [93] B. Szpunar, L.J. Lewis, I. Swainson and U. Erb, *Physical Review B*, 60, pp.10107–10113, 1999.
- [94] K.J. Hemker, *Science*, 304, pp. 221-223, 2004.
- [95] E. Ma, *Science*, 305, pp. 623-624, 2004.
- [96] H.V. Swygenhoven, J.R. Weertman, *Materials today*, 9, pp. 24-31, 2006.
- [97] N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust and U. Erb, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, pp.519-528, 1995.
- [98] N.L. Okamoto, D. Kashioka, T. Hirato and H. Inui, *International Journal of Plasticity*, 56, pp.173-183, 2014.
- [99] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, M.H. Allahyarzadeh, *Tribology Transactions*, 60, pp.923–931, 2016.
- [100] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, M.H. Allahyarzadeh, *Tribology International*, 106, pp.34–40, 2017.

付 録

本研究の単層および多層ナノ結晶 Fe-Ni 合金試験片の引張特性評価のために設計・製作した引張治具の図面および作製した治具の写真を示す。

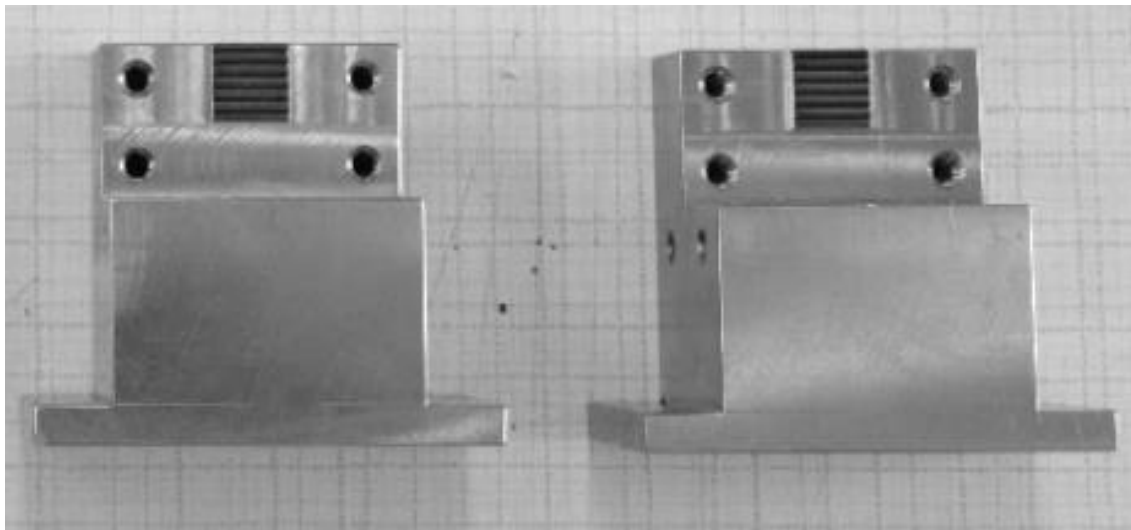
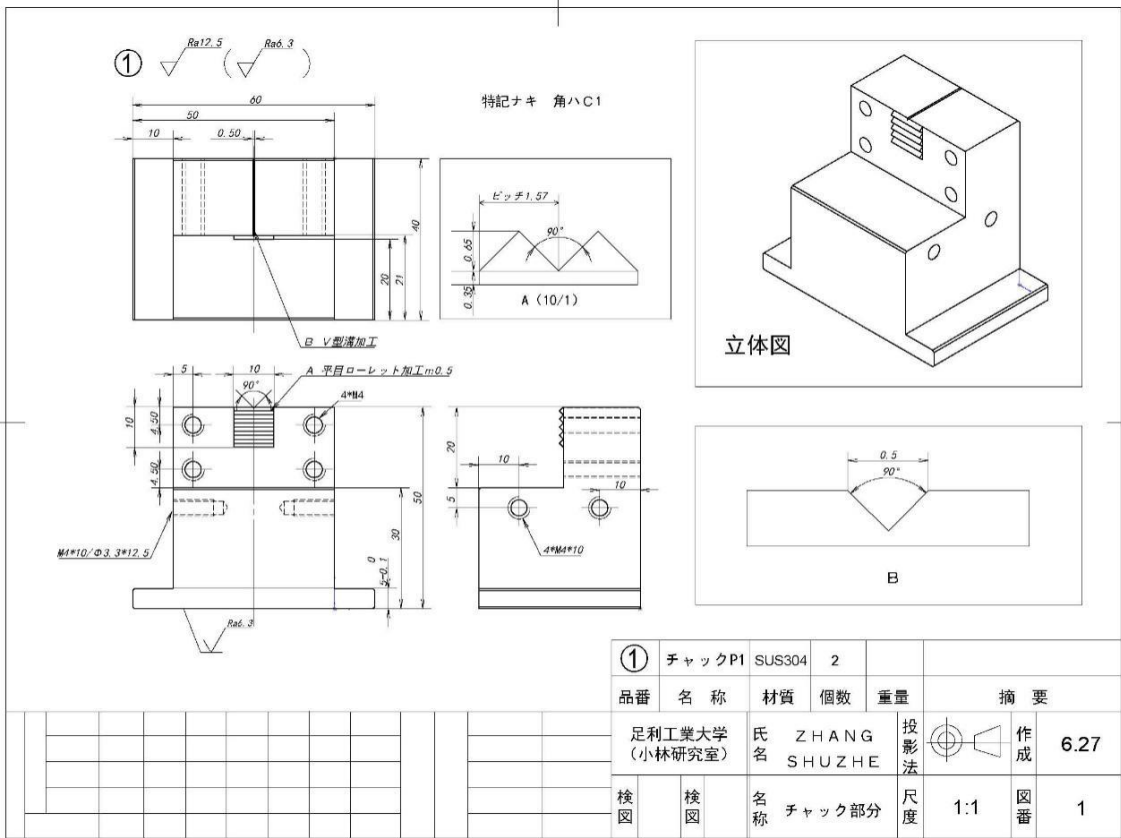


Fig. a-1 Specimen grip base.

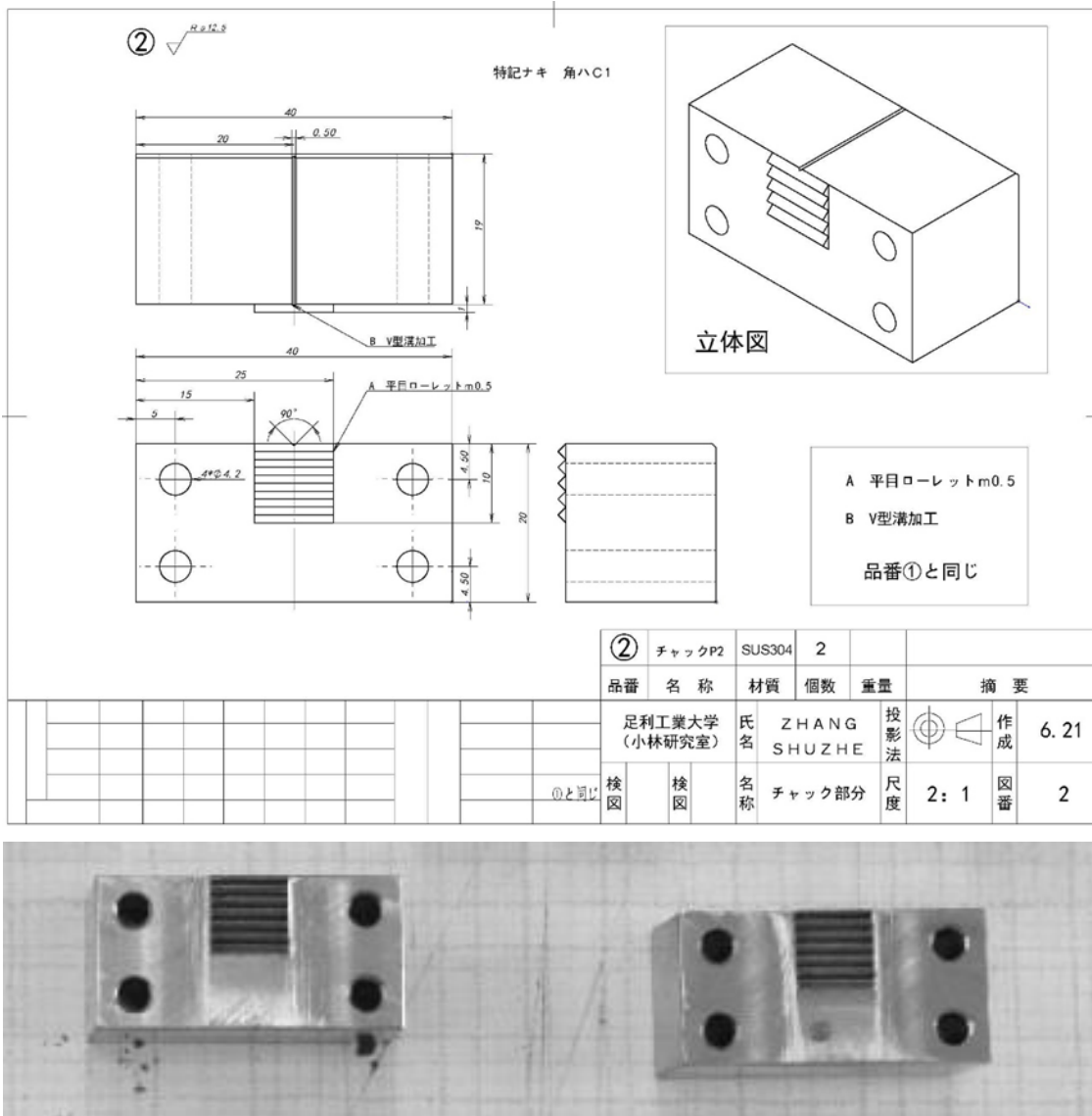


Fig. a-2 Specimen grip parts.

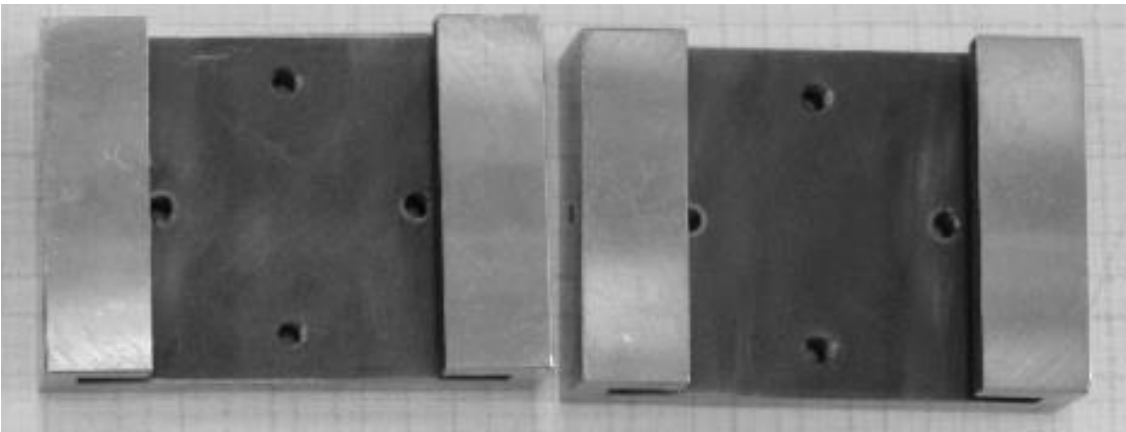
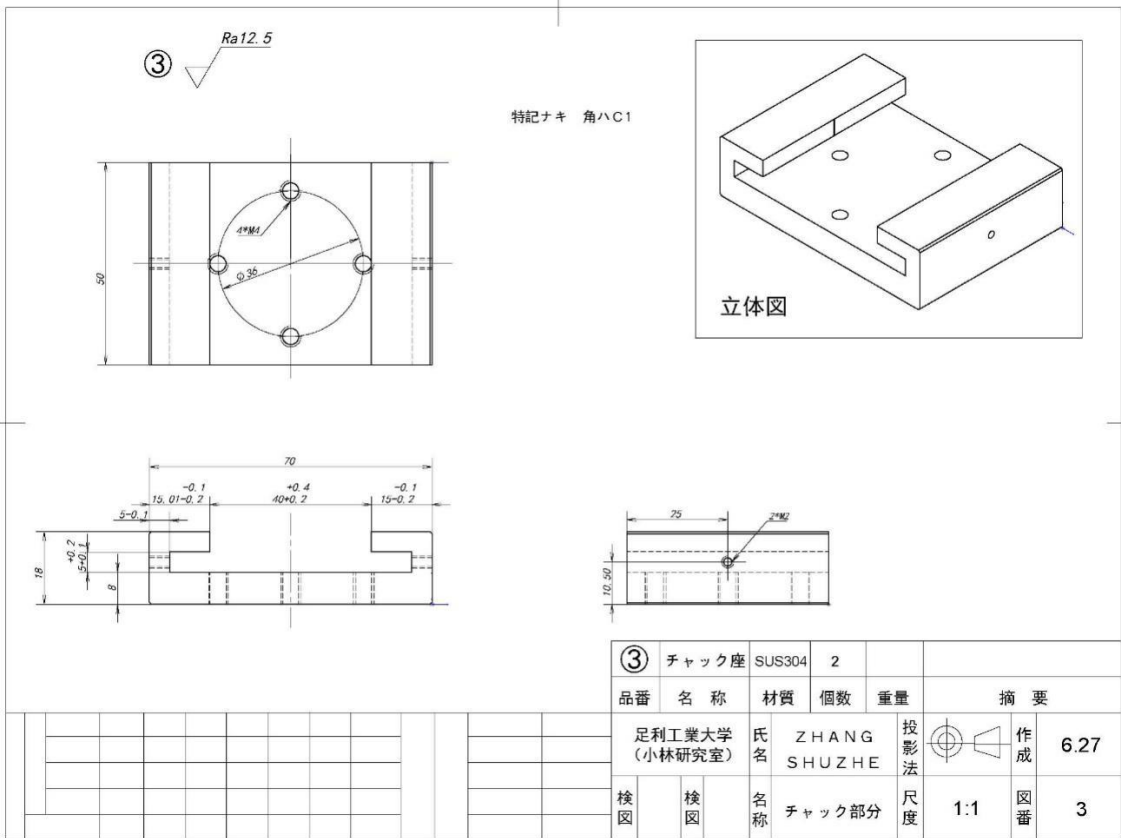


Fig. a-3 Chuck base.

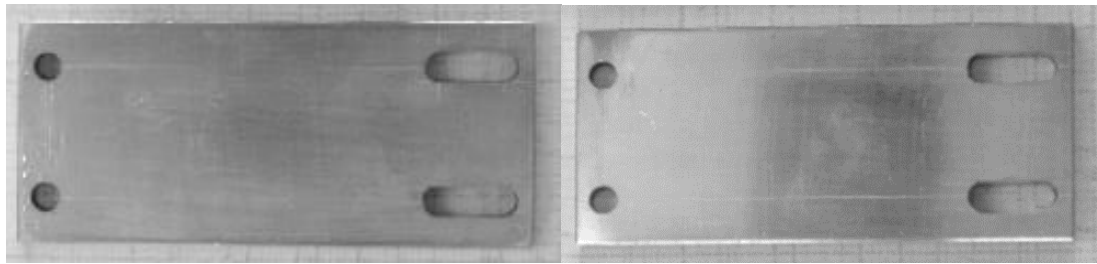
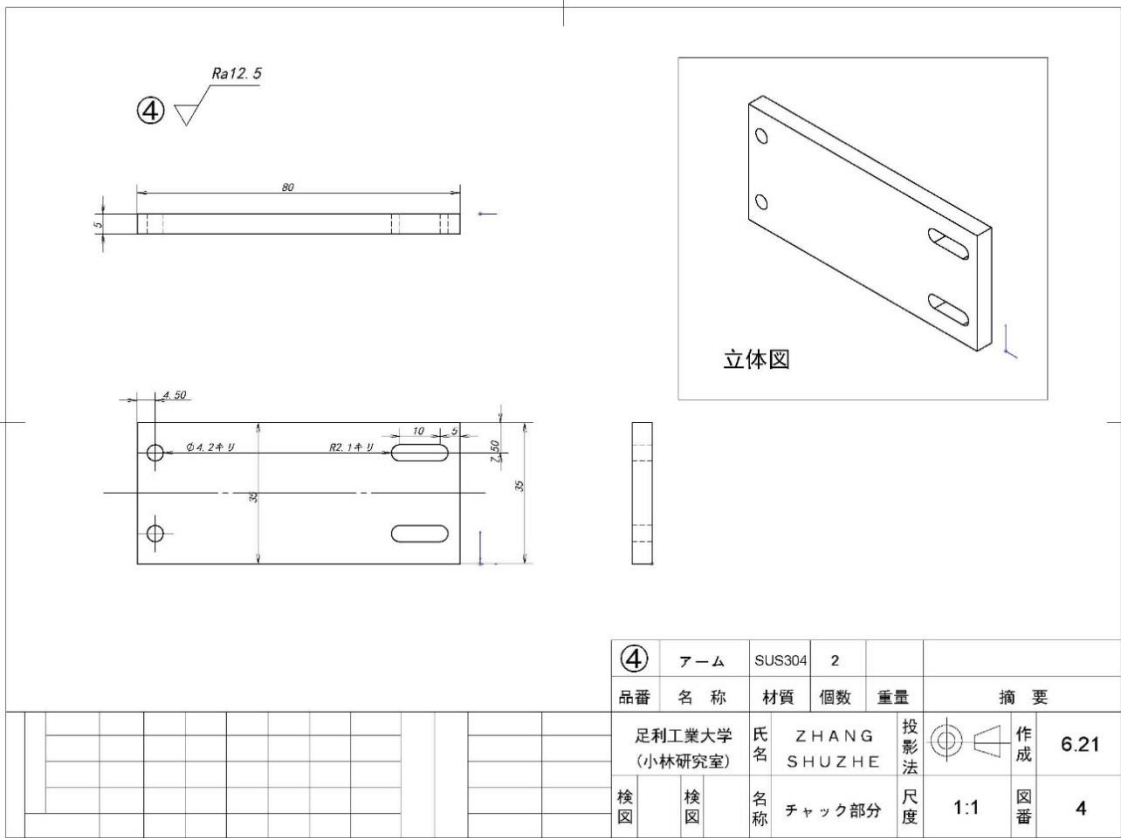


Fig. a-4 Arm plate.

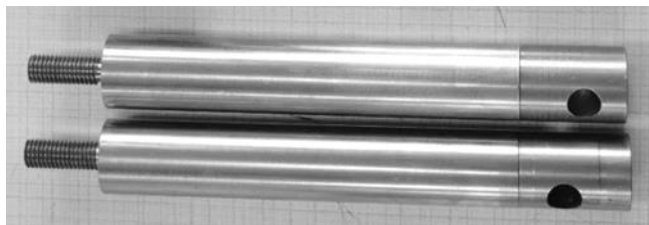
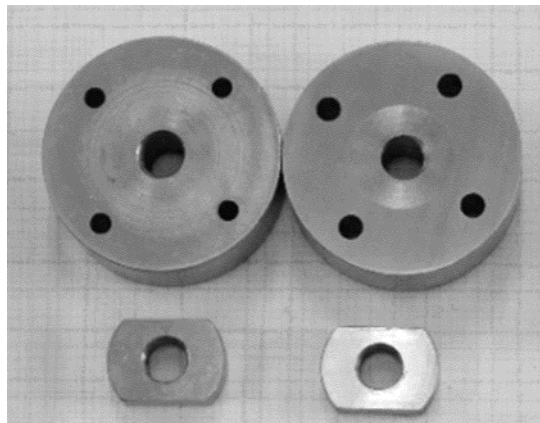
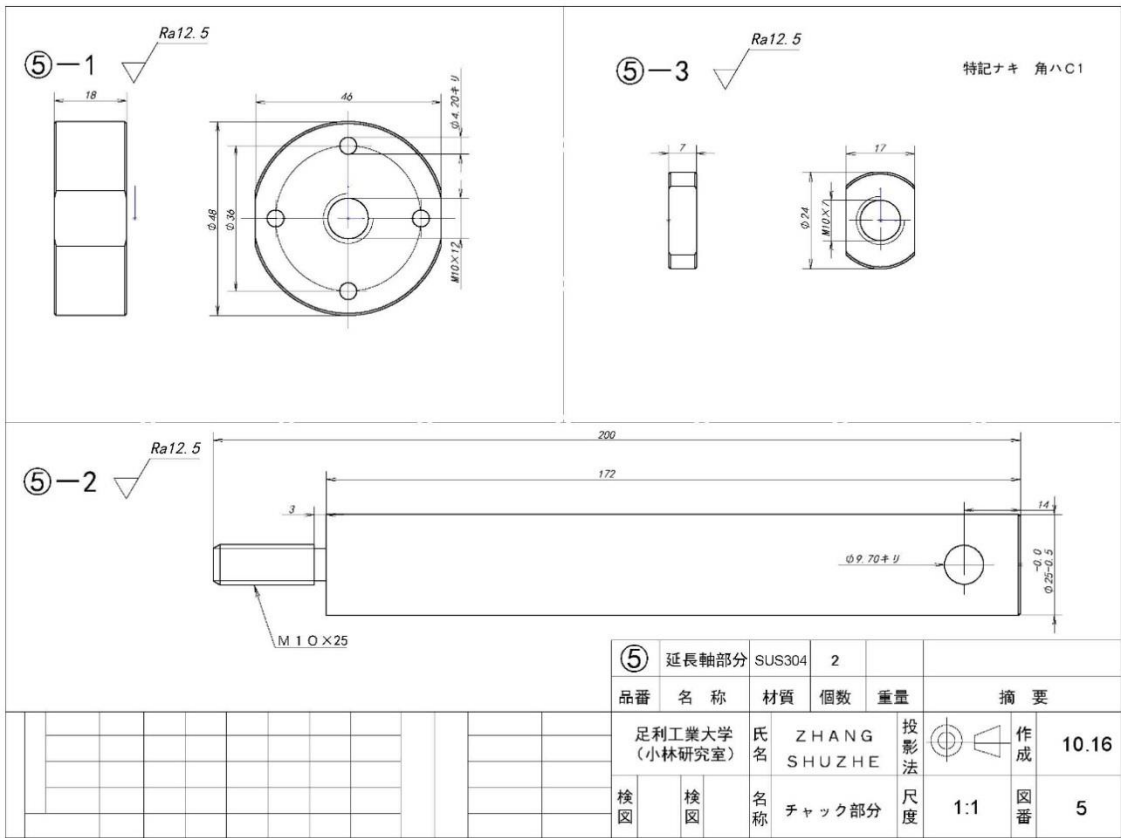


Fig. a-5 Tensile rods.

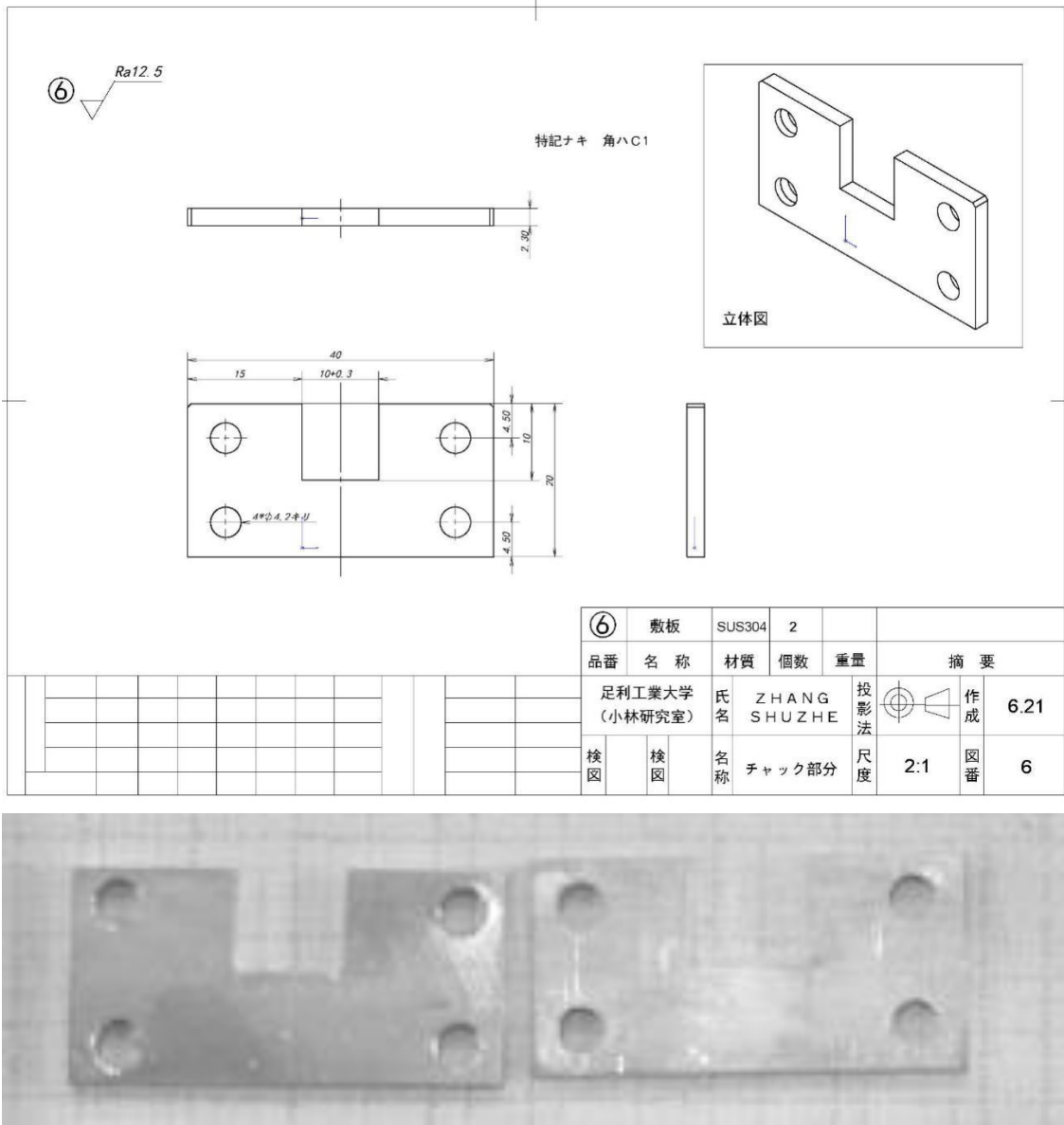


Fig. a-6 Specimen spacer.

電析ナノ結晶鉄－ニッケル合金の多層構造制御と多機能・高性能

構造材料の開発

ZHANG SHUZHE (2021.02)